

TIAGO AZEVEDO BENITES

Espectroscopia de capacitância eletroquímica aplicada ao estudo de acúmulo e transporte de carga em sistemas orgânicos moleculares eletroativos

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Biotecnologia

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno

Co-orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa
Góes

Araraquara

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

B467e Benites, Tiago Azevedo
Espectroscopia de capacitância eletroquímica aplicada ao estudo de acúmulo e transporte de carga em sistemas orgânicos moleculares eletroativos / Tiago Azevedo Benites. – Araraquara : [s.n.], 2017
130 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Paulo Roberto Bueno
Coorientador: Márcio de Sousa Góes

1. Filmes finos-Propriedades elétricas. 2. Espectroscopia de impedância. 3. Transferência de carga. 4. Química de superfície. 5. Bioeletroquímica. I. Título.

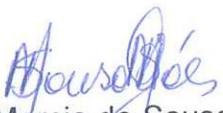
Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

TIAGO AZEVEDO BENITES

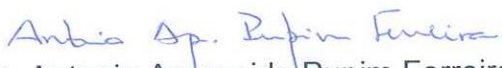
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Biotecnologia.

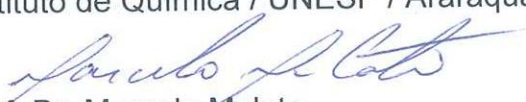
Araraquara, 01 de setembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Marcio de Sousa Goes - Coorientador
Universidade Federal da Integração Latino-Americana / UNILA / Foz do Iguaçu - PR


Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP


Dr. Antonio Aparecido Pupim Ferreira
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP


Prof. Dr. Marcelo Mulato
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras / USP / Ribeirão Preto - SP


Prof. Dr. Luis Fernando Quintino Pereira Marchesi
Universidade Tecnológica Federal do Paraná / UTFPR / Ponta Grossa - PR

DADOS CURRICULARES

Identificação: Tiago Azevedo Benites

Nome em citações bibliográficas: Benites, T. A.

Endereço profissional: Rua Dr. Francisco Degni, 55. Bairro: Jd. Quitandinha, Araraquara-SP.

Formação acadêmica e titulação: Graduado em tecnologia de alimentos pelo Centro de Ciências Naturais e Tecnologia da Universidade Estadual do Pará (CCNT–UEPA). Mestre em Biotecnologia pelo Instituto de Química da Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (IQ–UNESP).

Produção Bibliográfica:

1. Bueno, P. R.; Benites, T. A.; Góes, M. S.; Davis, J. J. A facile measurement of heterogeneous electron transfer kinetics. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 22, p. 10920-10926, 2013;
2. Benites, T. A.; Ribeiro, W. C.; Góes, M. S.; Ferreira, A. A., Bueno, P. R. Effects of surface roughness on properties of passivation of self-assembled organic monolayers. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1533-1537, 2014.
3. Bueno, P. R.; Benites, T. A.; Davis, J. J. The mesoscopic electrochemistry of molecular junctions. **Scientific Reports**, v. 6, Jan 13 2016.

Dedico esse trabalho em memória de minha avó Maria José Azevedo pelo exemplo; dedico aos meus pais e irmã, aos familiares e amigos que foram meu amparo e minha alegria; Dedico esse trabalho também a meus três mestres acadêmicos, Maricelly, Márcio e Paulo pela dedicação, exemplo e paciência.

Agradecimentos

Agradeço ao Deus único, pois sem a fé que nele deposito talvez dias como esse não existissem. Agradeço a minha mãe, Edna, e meu pai, Francisco, pois foram pessoas ativas nos momentos difíceis, além de serem pais, como só essa palavra pode definir tal grandeza. Agradeço minha irmã, Thais pela alegria e cumplicidade, a minha tia Gê pela torcida, dedicação e apoio, aos meus familiares de forma geral, pois participaram de minha formação intelectual e pessoal, agradeço aos meus colegas/amigos Márcio, Flávio, Adriano, Gustavo, Neshmi, Juliana(s), Denise, Fernanda, Raphael, Rute, Bea, Elielma, Sandra, Julia, Norival, Esteban, Welder, Luis, Maffud, Milena, Camila, Diego, Rodolfo, Lierge, Bia, Luno, Gabi, Breno, Rafael, Sayonara, Amanda, Assis, Antonio, Manchin, Vani, Marlon, Laura, Ismael e tantos outros que conheci aqui e se tornaram uma grande família para mim. Agradeço ao padre Cristhian, da catedral do Carmo pelo amparo espiritual, pelos conselhos e por ter permitido que eu encontrasse minha paz em Jesus Cristo. Agradeço aos funcionários do Instituto de Química, Rogério, Kelton, Rose (uma mãe da academia), Bel, Cristina e todos os outros, mas em especial às funcionárias da pós-graduação Wennia, Paula, Cínthia e Célia, pois além de pessoas de grande alegria e paciência, são excelentes profissionais. Agradeço ao apoio e esforço de todos os professores que tornam possível a tão difícil caminhada da ciência nesse país. Agradeço ao apoio financeiro da CAPES. Agradeço de maneira especial aos meus orientadores Márcio Góes e Paulo Bueno, sem dúvida professores que fazem jus aos seus brilhantes currículos, profissionais de excelência, pessoas de intelectualidade e competência ímpar, são para mim espelho como doutores da ciência. Márcio e Paulo, realmente seria impossível expressar minha gratidão em palavras, obrigado por terem transformado aquele menino assustado de pensamento inocente que veio para receber uma bolsa, em uma pessoa que conseguiu vislumbrar, ainda que em sua mínima parcela, o universo espetacular que é a ciência, o qual amo cada dia mais.

“Pensamos em demasia e sentimos bem pouco. Mais do que de máquinas, precisamos de humanidade. Mais do que de inteligência, precisamos de afeição e doçura. Sem essas virtudes, a vida será de violência e tudo será perdido.”

Charles Chaplin (O
Grande Ditador, 1940)

Resumo

Dentro da eletroquímica, o estudo de reações de transferência de elétrons (TE) pode ser explorado por meio de eletrodos de ouro modificados com monocamadas auto-organizadas (SAMs), visto que elas são capazes de modificar as propriedades físico-químicas superficiais e controlar a cinética de TE. Este trabalho investigou as reações de TE em eletrodos de ouro modificados com SAMs eletroativas. Especificamente, foi estudado a cinética de TE em SAMs de 11-ferrocenil-undecanotiol sobre superfícies de ouro, por meio de análise de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância/capacitância eletroquímica (EIE/ECE). Por meio dessas técnicas foi possível estimar variáveis como a densidade de estados redox (aproximadamente $3,4 \times 10^{14}$ estados cm^{-2} próximos aos valores reportados na literatura), de capacitância eletroquímica ou redox ($137(\pm 9) \mu\text{F cm}^{-2}$), a constante cinética de transferência de elétrons em $1,05 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ similares às reportadas por Creager, além da estimativa da energia de reorganização de Marcus (λ) em torno de $1,0 \text{ eV}$, valores similares a outros já previamente estimados para funcionalizações de SAMs eletroativas. Expandiram-se essas análises por meio da imobilização de complexos eletroativos de Bis(2,2'-bipiridina)-(5-Aminofenantrolina)rutênio bis(hexafluorofosfato) sobre superfícies de Au, por síntese orgânica com tióis ancoradores de diferentes cadeias (cisteína e 3-ácido carboxílico-6-mercaptopiridina), utilizando reação de ativação com DIC/HOBt em acetonitrila. Neste caso, obteve-se uma densidade de estados redox de cerca de $8,9 \times 10^{14}$ estados cm^{-2} e $9,3 \times 10^{14}$ estados cm^{-2} , além de uma constante cinética de $2,6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ e $1,07 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ para as abordagens I (3-ácido carboxílico-6-mercaptopiridina) e II (Cisteína) respectivamente. Resultados sugeriram uma maior capacidade das moléculas ancoradoras compostas de anel piridinico (abordagem I) na condução de carga quando comparados com a abordagem II, o que foi posteriormente confirmado por análise de condutância em que a abordagem I apresentou $G = 6 \times 10^{-3} \text{ S}$ contra $G = 2 \times 10^{-3} \text{ S}$ da abordagem II. Este trabalho apresentou uma abordagem teórico-experimental que relaciona as componentes físico-químicas quânticas através de uma nova perspectiva baseada nos estudos teóricos de Marcus-Buttiker e em análises experimentais centradas na capacitância eletroquímica.

Palavras-chave: Monocamadas auto-organizadas, capacitância, transferência de elétrons, constante cinética da transferência de elétrons heterogênea, espectroscopia de impedância eletroquímica, condutância molecular.

Abstract

In electrochemistry, the study of electron transfer reactions (TE) can be explored using Au electrodes modified with self-assembled monolayers (SAMs), since they are able to modify the physicochemical properties of electrodes surface and control the TE kinetics. This work investigated TE reactions on Au electrodes modified with SAMs. Specifically, TE kinetics were studied using 11-ferrocenyl-undecanethiol SAMs on Au surfaces by means of cyclic voltammetry and electrochemical impedance/capacitance spectroscopy (EIS/ECS) analysis. By means of these techniques, it was possible to estimate variables such as the density of redox states (approximately 3.4×10^{14} states per cm^{-2} , near the reported results in the literature), electrochemical or redox capacitance ($137(\pm 9) \mu\text{F cm}^{-2}$), the kinetic electron transfer constant at $1.05 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ similar to those reported by Creager, in addition to the estimation of the Marcus' reorganization energy (λ) of around 1.0 eV, value similar to others already previously estimated for functionalization of electroactive SAMs. These analyzes were expanded by immobilization of Bis(2,2'-bipyridine)-(5-Aminophenanthroline)ruthenium-bis(hexafluorophosphate) electroactive complexes on Au surfaces by organic synthesis with anionic thiols of different chains (cysteine and 3-carboxylic acid-6-mercaptopyridine), using activation reaction with DIC/HOBt in acetonitrile. In this case, a redox state density of about 8.9×10^{14} states cm^{-2} and 9.3×10^{14} states cm^{-2} , in addition to a kinetic constant of $2.6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ and $1.07 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ to I (3-carboxylic acid-6-mercaptopyridine) and II (Cysteine) approaches, respectively, were used in the present study. Results suggesting a higher capacity of the pyridinium ring compound anchoring molecules (I approach) in charge conduction when compared to the II approach, which was later confirmed by conductance analysis: the I approach presented $G = 6 \times 10^{-3} \text{ S}$ and $G = 2 \times 10^{-3} \text{ S}$ for approach II. This work presented a theoretical-experimental approach relating the quantum physicochemical components through a new perspective based on the theoretical studies of Marcus-Buttiker and on experimental analyzes focused on the electrochemical capacitance.

Keywords: self-assembled monolayers, capacitance, electron transfer, heterogeneous electron transfer rate, electrochemical impedance spectroscopy, molecular conductance.

Lista de figuras

Figura 1. Modelo do complexo ativado criado por Eyring e Polanyi para definir o formato de uma reação química	28
Figura 2. Esquema ilustrativo de que demonstram reações de transferência de elétrons homogênea e heterogênea do tipo inner e outer-sphere.....	31
Figura 3. Gráfico da teoria do estado de transição para explicação do sistema de transferência de elétrons adiabático/não-adiabático em um exemplo de transferência de elétrons homogênea.....	36
Figura 4. Curvas de energia potencial contra coordenadas (q) em um exemplo de transferência heterogênea em sistemas eletroativos adsorvidos sobre eletrodos de ouro.....	39
Figura 5. Filme de Langmuir-Blodgett, deposição por fisissorção de moléculas anfifílicas sobre uma superfície sólida, a partir de uma superfície fluídica.....	44
Figura 6. Estrutura química do filme de tióis sobre uma superfície de Au.....	45
Figura 7. Monocamada automontada de ferroceniltiol sobre uma superfície de ouro.....	49
Figura 8. Voltamograma exemplificativo realizado por uma análise de VC em um eletrodo de ouro (2,0 mm) em contato com solução eletrolítica de ferrocianeto de potássio e ferricianeto de potássio (ferri/ferro) com concentração 1 mmol L^{-1}	58
Figura 9. Um modelo de circuito equivalente (topo) representando analogamente o modelo de resposta de impedância.....	62
Figura 10. (a) Uma ilustração clássica da dupla camada capacitiva (C_{dl}) em uma superfície metálica de Au positivamente polarizada. (b) Uma inserção de uma camada isolante (o efeito redox do ferroceno será considerado posteriormente) com fatores dielétricos perturbam C_{dl} , originando C_m	66
11. Representação esquemática de um modelo de circuito equivalente proposto para descrever o efeito de uma monocamada auto-organizada eletroativa adsorvida sobre a superfície de uma placa de Au.....	69
Figura 12. Estrutura das monocamadas auto-organizadas sobre Au.....	75
Figura 13. Efeito da rugosidade superficial de eletrodos de Au na formação de SAMs formadas por moléculas de dodecanotiol.....	76
Figura 14. Etapas de eletropolimento dos eletrodos de ouro. Limpezas realizadas com voltametria cíclica.....	78
Figura 15. Estimativa da área eletroquimicamente ativa a partir do voltamograma de limpeza eletroquímica em H_2SO_4	79

Figura 16. Formação da ligação peptídica a partir dos ativadores DIC e HOBt...	84
Figura 17. Resultados da análise de voltametria cíclica realizada sobre os filmes de 11fc em meio a solução de 0,5 mol L ⁻¹ de NaClO ₄ em temperatura ambiente.....	89
Figura 18. Análises de voltametria cíclica realizadas para os métodos I (gráficos em azul) e II (verde) em meio a soluções de NaClO ₄	93
Figura 19. Plano complexo de impedância para Au (a) e 11fc (a e b) em solução aquosa de 0,5 mol L ⁻¹ de NaClO ₄	96
Figura 20. Gráficos de Nyquist de capacitância para Au (gráficos em preto) e 11fc medidos em potencial de meia-onda (gráficos em vermelho) e potenciais correspondentes a janela não-redox (cinza).....	97
Figura 21. Os diagramas de Bode para as components a) real e b) imaginária da função de capacitância complexa (C*).....	98
Figura 22. Análises de impedância para a funcionalização do sistema Ru(bpy).....	100
Figura 23. Análise por ECE para a funcionalização do sistema Ru(bpy) métodos I (azul) e II (verde) em comparação ao Au limpo.....	101
Figura 24. Análise de capacitância do tipo varredura de potencial.....	102
Figura 25. Aqui são apresentados os gráficos de Nyquist de capacitância para o caso I (C ₆ +C ₆ ac+Ru(bpy)).....	103
Figura 26. Gráficos de Nyquist de capacitância para o caso II (C ₄ +C ₄ cys+Ru(bpy)).....	104
Figura 27 (a) uma representação esquemática das cadeias de alcanotóis contendo sondas redox ancoradas (SAMs) e imobilizadas através da estrutura molecular sobre a superfície do metal (reservatório eletrônico).....	106
Figura 28 Os gráficos (A) e (B) são dados que correspondem a análise de ECE em filmes de 11fc ajustados/simulados (fitting) pelo modelo de circuito proposto por Creager e co-autores. Enquanto que (C) e (D) correspondem aos ajustes realizados utilizando o circuito Nbs. Os circuitos utilizados para os ajustes estão demonstrados nas Figura 27b e Figura 27c, respectivamente.....	109
Figura 29 Fittings realizados sobre as análises de Ru(bpy) medidos em potencial de meia onda.....	111
Figura 30 Os gráficos das figuras (A) e (B) mostram os diagramas de Bode para a função condutância AC [$G\omega=Y'\omega=\omega C''$] e para a capacitância real.....	116
Figura 31 (a) Capacitância redox em função do potencial (energia) para a funcionalização do filme de 11fc em uma frequência de 0.1 Hz. (b) A condutância molecular do filme baseada na função de admitância relacionada à capacitância imaginária ($G\omega=\omega C''$) em função do potencial aplicado.....	118

Figura 32 (a) O log da condutância (G_r) para as camadas de 11fc em função do inverso da temperatura (em Kelvins). Aqui notamos a dependência linear do log de G_r em relação a temperatura, indicando a conexão entre esta e a energia de reorganização de Marcus (nesse caso calculada em cerca de 1,2 ~eV).....119

Figura 33 Gráficos de condutância G_r para os sistemas Ru(bpy) funcionalizados pelo método I (gráficos em vermelho) e II (gráficos em amarelo).....120

Lista de Tabelas

Tabela 1. Lista de reagentes utilizados no tratamento e funcionalização dos eletrodos de ouro.....	66
Tabela 2. Métodos de análise utilizados para o teste com a molécula Ru(bpy). Método I utiliza a mistura C ₆ +C _{6ac} , enquanto o método II a mistura C ₄ +C _{4cys}	77
Abaixo estão dispostas as moléculas utilizadas na formação dos filmes auto-organizados de Ru(bpy) sobre Au.Tabela 3. Nomenclatura e estrutura composicional química dos reagentes utilizados na formação dos filmes auto-organizados.....	79
Tabela 4 Valores dos parâmetros eletroquímicos calculados por voltametria cíclica. No caso I (para a mistura C ₆ +C _{6ac}) e no II (C ₄ +C _{4cys}) foram relatados os valores para as medições em água e acetonitrila.	87
Tabela 5 Elementos do circuito eletroquímico de impedância/capacitância medidos em SAMs (11fc) obtidos pelo fitting das metodologias de Creager e de Nbs.....	104
Tabela 6. Dados obtidos para os parâmetros eletroquímicos das análises em Ru(bpy) método I e II para os solventes água e acetonitrila através da abordagem de espectroscopia de capacitância. Valores obtidos para a situação de aplicação de potencial de meia-onda (encontrados na tabela 4).	106
Tabela 7 Valores de condutância obtidos para as análises em Ru(bpy).	114

Lista de Abreviações

Sigla/abreviação	Significado
AC	<i>Alternating current</i> (corrente alternada)
A_{ea}	Área eletroquimicamente ativa
AFM-Tip	<i>atomic force microscopy-Tip</i> (microscopia de força atômica com ponteira)
A_g	Área geométrica
C ₄	4-mercapto-1-butanol
C _{4cys}	Ácido 2-amino-3-mercaptopropiônico ou Cisteína
C ₆	6-mercapto-1-hexanol
C _{6ac}	Ácido 3-carboxílico-6-mercaptopiridina
Circuito Nbs	Circuito do grupo Nanobionics
DC	Direct current (corrente contínua)
DFT	Teoria do funcional da densidade
DIC	N, N'-Diisopropilcarbodiimida
DL ou <i>dl</i>	Dupla-camada elétrica
DOS	Densidade de estados redox
ECE	Espectroscopia de capacitância eletroquímica
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EQM	Eletrododos quimicamente modificados
<i>Fc</i>	Ferroceno
f_r	fator de rugosidade da área eletroquimicamente ativa
FWHM	<i>Full width at half of the peak maximum</i> (largura da metade da altura máxima do pico)
HOBt H ₂ O ou HOBt	1-Hidroxibenzotriazol hidratado
IHP	Inner Helmholtz plane (plano interno de Helmholtz)
IFS	Impedance frequency scan (Impedância por varredura de frequência)
IPS	Impedance potential scan (Impedância por varredura de potencial)
OHP	Outer Helmholtz plane (plano externo de Helmholtz)
Ru(bpy)	Bis(2,2'-bipiridina)-(5-Aminofenantrolina)rutênio
	bis(hexafluorofosfato)
SAMs ou SAM	Self Assembled Monolayers (Monocamadas auto-organizadas)

STM-Tip	<i>scanning tunneling microscopy-Tip</i> (Microscopia por varredura de tunelamento com ponteira)
TE	Transferência de elétrons
VC	Voltametria Cíclica
χ^2	Chi-quadrado
11fc	11-(ferrocenil)-undecanotiol

Sumário

Capítulo 1.....	19
A transferência de elétrons	19
1.1. O advento da teoria de transferência de elétrons	19
1.2. Teoria microscópica da transferência de elétrons	23
1.3. A evolução da teoria de Marcus	24
1.3.1. Os modelos de Hush para transferência de elétrons <i>inner-sphere</i>	26
1.3.2. O modelo de Gerischer que relaciona a cinética com a probabilidade de ocupação dos estados eletrônicos.....	27
1.3.3. Transferência de elétrons adiabática e não-adiabática.....	29
1.3.4. Transferência heterogênea de elétrons	32
1.3.5. Limitações da teoria de Marcus e novas concepções em bioeletroquímica..	34
Capítulo 2.....	36
Monocamadas auto-organizadas.....	36
2.1. Perspectiva histórica das SAMs.....	36
2.2. Cinética de formação das SAMs	39
2.3. Aplicações das SAMs.....	41
Capítulo 3.....	46
Eletroquímica e bioeletroquímica molecular	46
3.1. Eletroquímica.....	50
3.1.1. Voltametria Cíclica	50
3.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica	53
3.1.3. Espectroscopia de capacitância eletroquímica (ECE)	57
Capítulo 4.....	66
Materiais e métodos.....	66
4. Experimental.....	66
4.1. Reagentes	66
4.2. Equipamentos e materiais.....	67
4.3. Pré-tratamento das superfícies de Au	68
4.3.1. A importância do controle da rugosidade	68

4.3.2.	O controle e o cálculo da área eletroquimicamente ativa do Au	71
4.4.	Preparação e funcionalização das superfícies por filmes auto-organizados.....	76
4.4.1.	Síntese e funcionalização dos compostos Ru(bpy)+C _{6ac} e Ru(bpy)+C _{4cys}	77
4.5.	Análises eletroquímicas	80
Resultados e Discussão		82
5.1.	Avaliação voltamétrica	82
5.1.1.	Avaliação da funcionalização superficial do 11fc sobre Au	82
5.1.2.	Avaliação voltamétrica da imobilização de Ru(bpy)	86
5.2.	Análises em impedância/capacitância	89
5.2.1.	Impedância/capacitância sobre os filmes de 11fc	89
5.2.2.	Impedância/capacitância sobre os filmes de Ru(bpy)	94
5.3.	Cinética e termodinâmica das SAMs, uma visão a partir da espectroscopia de capacitância	99
5.4.	Uma análise mesoscópica da condutância em SAMs eletroativas	108
5.5.	Potenciais aplicações da funcionalização com Ru(bpy).....	115
6.	Conclusão	117

Objetivos e motivações

Os objetivos deste trabalho estão centrados na investigação dos fenômenos fundamentais de transferência e acúmulo de carga em sistemas orgânicos moleculares eletroativos e auto-organizados sobre superfícies metálicas de ouro. Procurou-se compreender, através de uma abordagem eletroquímica diferenciada, a influência da formação de pontes moleculares na cinética de transferência de elétrons entre um eletrodo metálico e uma sonda redox ligada. Sabe-se que fatores como a temperatura e a estrutura/composição de cadeias moleculares adsorvidas sobre eletrodos, tem a capacidade de influenciar nas taxas de transferência e/ou transporte de elétrons conduzidas através de tais moléculas. Esse fator é de grande interesse em aplicação biotecnológica, uma vez que pode auxiliar na investigação de reações condução e transferência/transporte molecular de elétrons.

O interesse nesse trabalho foi, deste modo, a exploração eletroquímica – especificamente baseada nos conceitos de espectroscopia de capacitância – da configuração energética de sistemas auto-organizados eletroativos, uma vez que esses sistemas são capazes de mimetizar capacitores mesoscópicos. Além disso, um filme molecular auto-organizado do tipo eletroativo apresenta um perfil eletroquímico definido pela sua natureza molecular, isto é, suas condições estrutural/eletroquímica são sensíveis a quaisquer alterações nos arredores e, por isso, tornam o processo de transferência e acúmulo de carga nesses arranjos uma assinatura particular de cada sistema^{1; 2; 3; 4}.

A capacitância eletroquímica explorada nesses sistemas moleculares são, não somente, uma forma de investigação e caracterização de estruturas orgânicas imobilizadas sobre eletrodos, mas principalmente um meio de investigar o mecanismo de transferência de elétrons através desses filmes moleculares. Assim, se objetiva que esse estudo forneça uma base fundamental para aplicações em dispositivos de biossensoriamento e/ou as mais diversas atividades da eletrônica molecular.

Capítulo 1

A transferência de elétrons

1.1. O advento da teoria de transferência de elétrons

A transferência de elétrons (*TE*) em nível molecular é um fenômeno físico e químico importante na natureza e conseqüentemente é de interesse nas áreas de química e biologia, pois governa reações químicas cruciais envolvendo troca de energia entre núcleos oxirredutores presentes em sistemas biológicos. Reações de *TE* estão nas cadeias respiratórias de seres vivos⁵, bem como nas suas reações metabólicas^{5; 6}, no armazenamento e conversão de energia eletroquímica^{7; 8; 9}, na corrosão metálica^{10; 11}, em sínteses na química orgânica^{12; 13}, no sensoriamento e biossensoriamento de espécies químicas e biológicas^{14; 15; 16; 17}. Além disso, as reações de *TE* têm ainda sido relacionadas frequentemente como uma sobreposição do conceito de transporte de elétrons, fenômeno estudado majoritariamente em eletrônica molecular^{7; 18} para citar apenas alguns poucos exemplos..

Desde o século 17 com a descoberta da pilha elétrica pelo italiano Alessandro Volta e pelos brilhantes trabalhos de Michael Faraday com o advento e desenvolvimento das teorias fundamentais do eletromagnetismo é que a reação de transferência de elétrons vem tendo um papel central na área da Química, Física e mais recentemente na área da Biotecnologia¹⁹. A evolução do estudo científico do tema (transferência de elétrons) se deve, em grande parte, ao estudo dos mecanismos de cinética química que ocorrem em reações controladas na interface eletrodo/eletrólito, o que hoje conhecemos comumente como eletroquímica^{19; 20; 21}. Dentro desse contexto histórico é imprescindível destacar uma das figuras mais emblemáticas na área da físico-química, Svant Arrhenius, esse químico sueco, desenvolveu no ano de 1889 uma relação experimental que associava a taxa de conversão (k) de uma reação química com a temperatura (T) do sistema^{21; 22}. Arrhenius notou que para uma dada reação química a taxa da formação de produtos dependia da variação exponencial da temperatura.



Assim:



Isto é, a taxa de formação de produtos é dependente da formação do complexo ativado ($AB^\ddagger$) em função do consumo/concentração dos reagentes ($[A]$ e $[B]$). Assim, se pode inferir que o consumo de $[A]$ no tempo é então dependente da formação do complexo $AB^\ddagger$ que pode ser estabelecido segundo a equação fundamental da cinética de formação de produtos.

$$-\frac{dA}{dt} = v[AB^\ddagger] = [AB^\ddagger]k_B T/h \quad (3)$$

Assim, uma vez que a taxa de consumo dos reagentes é dada experimentalmente por:

$$-\frac{dA}{dt} = k[A][B] \quad (4)$$

Então, pode-se inferir que a constante k será:

$$k = (k_B T/h) \left(\frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]} \right) \quad (5)$$

Já que o termo $[AB^\ddagger]/[A][B] = K$ é proporcional à variação exponencial da energia de ativação $E_A = -RT \ln(K)$ então a equação final de Arrhenius será

$$k = A e^{-E_A/RT} \quad (6)$$

Arrhenius deduziu experimentalmente a taxa cinética, k (atualmente conhecida como constante cinética de transferência de elétrons), como sendo equivalente a um fator de frequência ou fator pré-exponencial ($A = k_B T/h$) e, em uma relação exponencial, com a energia de ativação ($-E_A$), a constante dos gases ideais (R) e a temperatura (T)²¹. O que ficou esclarecido, a partir disso, foi a relação de proporcionalidade da energia de ativação com a variação do log da constante cinética com o inverso da temperatura.

$$E_A = -R \left(\frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} \right) \quad (7)$$

As descobertas de Arrhenius caminhavam lado a lado com o avanço do entendimento do elétron e do átomo pela teoria atômica principalmente direcionados pelos trabalhos de

Rutherford e Bohr por volta de 1913/14, isto é, a ideia sobre o elétron e seu comportamento ainda estavam vindo a luz do conhecimento científico da época. Contemporâneos a essas descobertas foram os estudos de Tafel, Butler e Volmer sobre o desenvolvimento da eletroquímica e da relação entre corrente e potencial, estudos que nos dias de hoje são indispensáveis para uma simples análise eletroanalítica, mas que no período a que se refere constituíram base imprescindível na concepção de avanços no campo da cinética química.

A relação empírica de Arrhenius foi aprimorada no ano de 1935 pelos químicos Henry Eyring, Meredith G. Evans e o matemático Michael Polanyi, os quais formularam uma das teorias mais importantes da cinética química, o que atualmente entendemos como teoria do estado de transição (também conhecida como teoria da taxa absoluta ou teoria do complexo ativado)^{23; 24}.

A teoria do estado de transição considera uma reação química elementar onde a energia potencial de reagentes e produtos configuram estados de baixa energia separados por uma barreira energética. Assim, para que uma reação de transformação ocorra é necessário que um desses estados receba uma quantidade de energia (energia de ativação) tal que force o sistema a transpor essa barreira de energia (Figura 1)^{20; 21}. Essa transformação, no entanto, passa antes por um estado de “pré-equilíbrio” conhecido como complexo ativado (Figura 1), isso ocorre quando o sistema alcança um estado de energia máximo (complexo ativado) o qual configura a barreira energética que separa os estados de energia potencial entre reagentes e produtos. A explicação sugerida nessa teoria é que a energia de ativação é fornecida ao sistema por meio de colisões oriundas da agitação térmica das partículas, permitindo que os reagentes entrem no estado de pré-equilíbrio e se reorganizem na formação dos produtos^{21; 23; 24}.

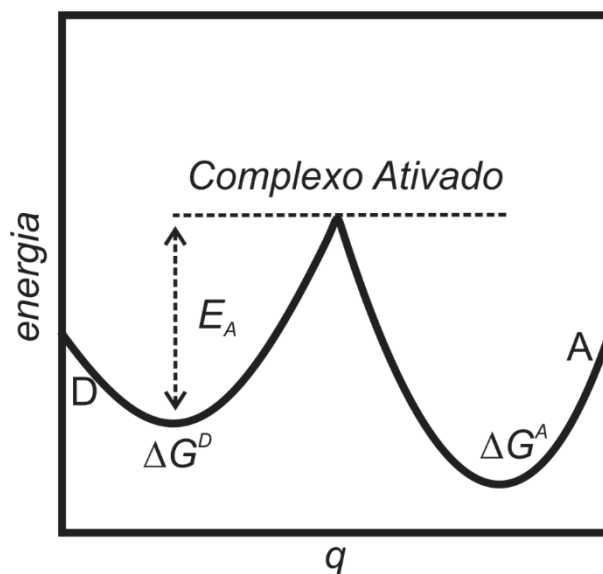


Figura 1. Modelo do complexo ativado criado por Eyring e Polanyi para definir o formato de uma reação química. As parábolas são curvas da energia potencial de uma reação química. A curva D representa a energia dos reagentes enquanto que a curva A a dos produtos. Note que existe uma diferença entre os níveis energéticos de cada estado, que é definido como uma diferença $\Delta G^0 = \Delta G^A - \Delta G^D$ (energia livre de Gibbs) para os reagentes. Por outro lado, os reagentes necessitam de uma energia de ativação (E_A outras vezes referido como $\Delta G^\ddagger$) para chegar ao ponto denominado estado de ativação ou complexo ativado. Após esse passo ocorre a transformação em produtos e o decaimento energético ($E_A + \Delta G^0$). *Obs.: essa figura foi baseada nos muitos modelos disponíveis para descrever a teoria do estado de transição, uma das fontes encontra-se referenciada.²⁵

A teoria do complexo ativado foi um passo determinante nos próximos acontecimentos históricos sobre o entendimento do mecanismo de transferência de elétrons, pois demonstrou não somente que a energia de ativação estaria relacionada com a variação de energia interna dos reagentes, mas que a constante de velocidade do processo químico elementar ocorre, desde que em equilíbrio termodinâmico (segundo valores de temperatura e pressão determinados), independentemente da concentração de reagentes e produtos, como descrito pela equação de Eyring (uma expansão da (6)^{21; 23; 24}.

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (8)$$

a qual a energia de ativação é equivalente ao valor de energia interna do sistema ($e^{-E_A/RT} = e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$) e κ é o coeficiente de transmissão, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta em Kelvin, h é a constante de Planck, enquanto $\Delta G^\ddagger = E_A$, $\Delta S^\ddagger$ e $-\Delta H^\ddagger$ são a energia livre de ativação, a entropia de ativação e a entalpia de ativação, respectivamente. O conceito principal contido na resolução de Eyring, Evans e Polanyi foi o entendimento de como as taxas das reações químicas dependem da frequência de colisões e da energia de ativação. Assim, os autores estenderam a questão empírica abordada por Arrhenius para uma resolução de mecânica estatística do problema, explicitando os termos

relacionados ao fator de frequência e à energia de ativação, determinando, por exemplo, a influência da temperatura e pressão na taxa de formação de produtos nas reações químicas²⁶.

Apesar da teoria do estado de transição ter revolucionado o olhar sobre a cinética química e a transferência de elétrons naquela época, o modelo de Eyring, Evans e Polanyi considerava um tratamento baseado nos conceitos da mecânica clássica²³, em que os núcleos atômicos deveriam colidir de forma inelástica para proporcionar toda a energia necessária à formação do complexo ativado^{26; 27}. Entretanto, essa visão mostrou-se muito generalizada posteriormente, uma vez que segundo os princípios estabelecidos na mecânica quântica qualquer barreira pode ser transponível pelo mecanismo de tunelamento quântico (o que pode frequentemente ocorrer em situações em que a barreira de potencial tem baixos valores de energia)²⁷.

Os anos seguintes, ao da concepção da teoria do estado de transição, foram de grandes avanços na formulação de uma teoria que explicasse o mecanismo completo para a descrição das reações de *TE*. Nesse período (principalmente nos anos pós-segunda guerra), os trabalhos de Hush^{28; 29}, Dogonadze³⁰ e Marcus³¹ foram centrais nas investigações fundamentais do mecanismo da cinética da transferência de elétrons (*k*)^{20; 21; 27; 32}, destacando-se dentre esses a teoria microscópica de transferência de elétrons de Marcus, proposta em 1956³¹. A magnitude desse desenvolvimento conceitual se resume na concessão a ele do prêmio Nobel em química de 1992²⁷.

1.2. Teoria microscópica da transferência de elétrons

O trabalho de Marcus³¹ corresponde ao cerne da teoria microscópica da transferência de elétrons, a qual considerou a influência das forças moleculares estruturais e ambientais na formulação da teoria que descreve o mecanismo da cinética de *TE*²¹. A ideia fundamental dessa teoria considera a reorientação das coordenadas nucleares e a reorganização da camada de solvatação (moléculas de solvente que compõe o ambiente circunvizinho aos reagentes) como fontes de parte da energia de ativação, aquela necessária para que o elétron possa transpor a barreira energética entre os estados quânticos, originando assim o complexo ativado para a formação dos produtos^{33; 34}. Assim Marcus descreveu que a energia de ativação está associada a um termo central da teoria que é energia de reorganização (λ) de tal forma que

$$E_A = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (9)$$

Na qual ΔG^0 é a energia livre de Gibbs.

O trabalho de Marcus considerou primeiramente uma suposição criada por Bill Libby em um simpósio de físico-química no ano de 1952. Libby percebeu que quando uma reação de transferência de elétrons entre íons redox ocorria (por exemplo, $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$) os produtos resultantes após o salto do elétron se encontravam no “ambiente errado” de moléculas de solventes. Libby notou que o campo magnético formado por cada um dos íons era alterado pela nova configuração eletrônica, então os núcleos não teriam tempo suficiente para se mover após a passagem do elétron e assim os produtos formados estariam em um ambiente eletrostaticamente desfavorável³⁴. A sugestão de Libby era de que o ambiente em torno de cada íon deveria apresentar uma distribuição de cargas média bem similar antes e depois do salto do elétron para que assim a mudança de campo não afetasse o equilíbrio do sistema. Marcus percebeu que embora a problemática da situação houvera sido bem elaborada, a solução não se aplicava para todas as reações de auto-troca (*self-exchange*) iônicas e, por isso, o raciocínio de Libby estaria incoerente em algum ponto²⁷. O que aconteceu a partir desse momento é o que se conhece hoje por “teoria de transferência de elétrons” ou “teoria da taxa de reação” de Marcus.

A teoria de Marcus se baseou na percepção de que na verdade não era a transferência de elétrons que gerava uma readaptação do ambiente, mas sim o contrário, isto é, era a reorganização das camadas de solventes externas aos reagentes que criavam um ambiente energeticamente favorável às reações de transferência de elétrons. Assim, uma nova configuração propiciada pela reorientação de todas as coordenadas das moléculas de solvatação ao redor do sistema reagente tornaria possível para o elétron transpor a barreira energética e ao mesmo tempo fazer com que os produtos se encontrassem no “lugar certo” do ambiente de solvatação³⁴.

1.3. A evolução da teoria de Marcus

A teoria original de Marcus foi inicialmente desenvolvida para as reações do tipo “esfera externa” (*outer-sphere*)^{31; 34}. Esse tipo de reação é mais simples e ocorre quando os reagentes não compartilham ligantes entre si e o rearranjo por parte das camadas de solvatação ocorre nas partes mais externas aos reagentes, isto é, aquelas moléculas que não estão formando a camada de solvatação diretamente ligada as moléculas reagentes (Figura 2a).

Reações de *TE outer-sphere* ocorrem entre espécies fracamente acopladas ou mesmo entre aquelas não ligadas (que não estão formando nem rompendo ligações)^{21; 34}, nesse caso as camadas de coordenação internas permanecem inalteradas enquanto a reação química prossegue através de um complexo ativado prolongado com sobreposição das camadas externas até a formação dos produtos (Figura 2a e 2b)^{8; 11; 31; 34}. Um ótimo exemplo desse tipo de reação é a que ocorre em uma análise eletroquímica, onde eletrodos são imersos em uma solução eletroativa da qual os íons da solução são oxidados/reduzidos pela imposição de um campo elétrico. Nesse caso, os íons permanecem livres em solução não estando acoplados a superfície metálica do eletrodo, entretanto realizam a troca de elétrons ao aproximarem-se da região interfacial, tal qual explicado na teoria de Marcus (Figura 2).

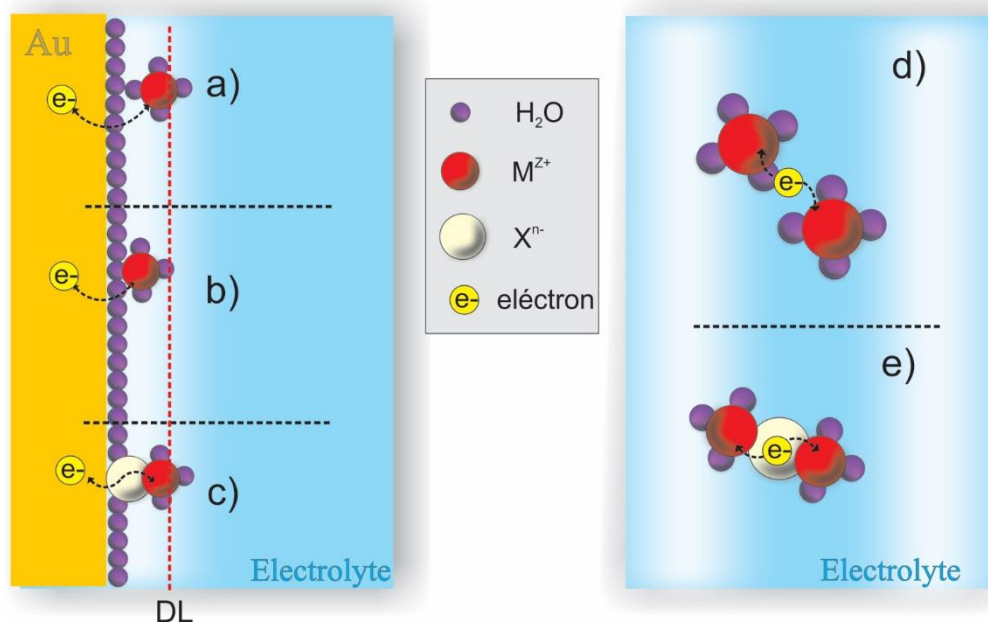


Figura 2. Esquema ilustrativo de que demonstram reações de transferência de elétrons homogênea e heterogênea do tipo *inner* e *outer-sphere*. No exemplo, um eletrodo de ouro metálico está imerso em uma solução eletroativa. As reações demonstram uma *TE* heterogênea entre um íon metálico complexo (M^{Z+}) e o eletrodo de ouro (Au). Em a) e b) as reações ocorrem como de esfera externa no formato heterogêneo, como no exemplo citado no corpo do texto, a oxidação/redução de $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- (Au \text{ electrode}) \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$. Em c) uma situação em que a *TE* ocorre como esfera interna (*inner-sphere*), onde um íon intermediário (X^{n-}) está ligado tanto ao Au quanto ao íon metálico redox. Observe que todas as reações ocorrem na região interfacial do eletrodo, conhecida como dupla-camada elétrica (DL). Essa figura foi baseada na ilustração de *Electrode kinetics: principles and methodology* by Compton, R. G. and Banford, C. H., vol. 26, p. 10¹⁹. Nos casos d) e e) uma solução eletroativa onde os íons redox trocam elétrons homogeneamente no formato d) esfera externa e e) esfera interna.

As reações de transferência de elétrons podem ainda ser diferenciadas em dois tipos que inferem o estado termodinâmico entre os reagentes, podendo ser **1. Homogêneas**: quando ocorrem entre espécies na mesma fase termodinâmica (sólida, líquida ou gasosa), por exemplo, entre íons em uma solução líquida ou entre dois condutores sólidos (Figura 2d e 2e)^{19; 21}. Um exemplo desse tipo de reação é entre cátions de Cromo(II) e Cobalto(III): $Cr(aq)^{2+} +$

$Co(aq)^{3+} \rightleftharpoons Cr(aq)^{3+} + Co(aq)^{2+}$, nesse exemplo os íons realizam uma transferência de elétrons homogênea e do tipo esfera externa¹⁹.

As reações de *TE* podem ainda ser classificadas como **2. Heterogêneas**: quando ocorrem entre espécies em fases termodinâmicas distintas, em geral esse desígnio serve para referir-se a processos potencial-dependentes, como reações eletroquímicas entre soluções eletroativas e eletrodos polarizados (Figura 2a, Figura 2b e Figura 2c)^{19; 21}. Um dos exemplos mais comuns é a reação de oxirredução do “ferri-ferro” $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}(aq)$ sobre superfícies de eletrodos de ouro ($[Fe(CN)_6]^{3-} + e(Au) \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$), nesse caso a reação ocorre entre um sistema em fase líquida e outro em fase sólida (o eletrodo)¹⁹.

1.3.1. Os modelos de Hush para transferência de elétrons *inner-sphere*

A teoria de Marcus descreveu inicialmente apenas as reações do tipo *outer sphere*, aquelas em que os reagentes não compartilham um átomo em comum, ou seja, quando não há um átomo ou molécula ligando ambos os centros e assim infere-se que a interação entre os orbitais eletrônicos dos centros reagentes é fraca. A grande percepção de Marcus foi simplificar o problema considerando uma situação teórica em que apenas o rearranjo de moléculas das camadas de solvatação mais externas aos reagentes seriam consideradas³⁵. Posteriormente, isso criou novas perspectivas para que se investigasse uma série de reações de transferência de elétrons mais complexas, tais como as reações que ocorriam no modo conhecido como de esfera interna (*inner sphere electron transfer*). Nesse campo o químico americano e também Nobel (1983), Henry Taube fez contribuições para evolução das teorias sobre a *TE*.

Conceitualmente reações de *TE* do tipo *inner sphere* ocorrem quando as espécies reagentes estão ligadas ou fortemente acopladas eletronicamente através de um átomo ou uma ponte molecular^{8; 12; 36}. Um conceito mais formal do fenômeno pode ser parafraseado do *Gold Book* da IUPAC³⁷ “reações *inner sphere* ocorrem quando dois centros compartilham um ligante ou átomo em suas respectivas camadas de coordenação”.

As reações do tipo *inner sphere* podem ocorrer, por exemplo, em superfícies de eletrodos quando os reagentes são covalentemente ligados e apresentarem um forte acoplamento eletrônico sobre os eletrodos (Figura 2c). A redução do oxigênio em água bem como a oxidação de hidrogênio em eletrodos de platina são exemplos simples de reações *inner-sphere*²¹, outros exemplos são o da redução da tris(piridina-2-carboxilato)manganês III ($Mn^{III}(pyca)_3$) por íons de nitrogênio ($2Mn^{III}(pyca) + 2N_3^- \rightarrow 2Mn^{II}(pyca) + 2N_2$) ou por

glicolaldeídos $(C_2H_4O_2 + 2Mn^{III}(pyca) + 4H_2O \rightarrow (CHO)_2 + 2Mn^{II}(pyca) + 2H^+)$
 investigados por Gupta e colaboradores^{36; 38}.

1.3.2. O modelo de Gerischer que relaciona a cinética com a probabilidade de ocupação dos estados eletrônicos

Em seguida o químico alemão Heinz Gerischer realizou estudos que investigaram a relação da cinética de transferência de elétrons com a densidade de estados, buscando entender a relação da constante cinética com a sobreposição dos estados eletrônicos dos eletrodos e dos reagentes em solução. A ideia principal de Gerischer estabeleceu que uma transferência de elétrons pode ocorrer a partir de qualquer estado de energia ocupada que seja combinado em energia, E , com um estado de recebimento desocupado^{21; 39; 40}. Em uma reação eletroquímica, por exemplo, no processo de redução, os estados ocupados seriam os do eletrodo enquanto que os estados receptores corresponderiam aos íons eletroativo em solução e vice-versa. Em geral, os estados eletronicamente acessíveis se estendem por uma variedade de energias, e a taxa total é uma integral das taxas em cada energia.

Gerischer analisou que em uma reação eletroquímica os eletrodos apresentariam estados de energia eletrônicos respondendo segundo uma função de distribuição de Fermi ($f(E)$). Assim, uma vez que a probabilidade de ocupação dos níveis energéticos podia ser controlada, no eletrodo, pela imposição do potencial elétrico (E)

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}} \quad (10)$$

então, seria possível estimar o número de estados ocupados no sistema (N_{EO})

$$N_{EO} = f(E)\rho(E) \quad (11)$$

E_F sendo o nível de energia de Fermi e $\rho(E)$ uma função densidade de distribuição. Por outro lado, a densidade de estados para o sistema iônico (D_{OR}) em contato com o eletrodo tem uma distribuição de estados baseada na proporcionalidade de espécies dissolvidas interfaciais, capazes de oxidar e reduzir, isto é, a ocupação dos elétrons para espécies em solução depende da concentração iônica do meio e, deste modo, similarmente a equação (11, tem-se²¹.

$$D_{OR} = N_A C_{OR} W(E) \quad (12)$$

Na qual N_A é a constante de Avogadro e C_{OR} é a concentração de espécies oxidadas ou reduzidas ($N_A C_{OR}$ aqui exerce o papel de função de distribuição similar a equação 5), enquanto

$W(E)$ responde como a função densidade de probabilidade de ocupação ou desocupação²¹. O que se compara a partir desse ponto é que, uma vez que a diferença de potencial elétrico controla o preenchimento dos estados energéticos então a equação de Marcus pode ser reescrita em função da diferença entre a energia de Fermi e do potencial elétrico.

$$E_A = \frac{(E - E_0 + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (13)$$

Sendo $E_0 \cong E_f$ para o potencial de equilíbrio da interface eletrodo/solução. Além disso, a abordagem de Gerischer introduziu uma valorosa análise que se baseou na associação das probabilidades de ocupação eletrônica nos sistema eletrodo/solução com a energia de ativação do processo eletroquímico²¹. Isso consiste em considerar os processos de oxirredução como probabilidades de ocupação dos níveis eletrônicos no eletrodo e na solução (de acordo com as equações (10 a (12, assim a cinética do sistema responderia proporcionalmente ao balanço de preenchimento de todos os estados de energia no sistema.

$$k = v \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(E) W(E) N_{EO}(E) \quad (14)$$

Em outras palavras, Gerischer relacionou a cinética de transferência eletrônica com a frequência (v) e proporção ($\varepsilon(E)$ fator proporcionalidade) entre as probabilidades de ocupação/desocupação do sistema eletroquímico ($W(E)N_{EO}(E)$) para todos os níveis de energia integrados, como disposto na equação (14)²¹. A partir das equações (8, (14 e (15 se calcula o termo conhecido como a densidade de estados de Frank-Condon ($W(E)$), que representa a mesma função densidade de probabilidade de ocupação ou desocupação no meio.

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} H_{AB}^2 W(E) \quad (15)$$

Na qual $\hbar$ é a constante reduzida de planck ($\hbar = h/2\pi$) e o termo $W(E)$ agora é remodelado na equação 10.

$$W(E) = (4\pi\lambda k_B T)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (16)$$

O termo H_{AB} , na equação (15, é denominado como a medida de força ou extensão do acoplamento eletrônico entre os reagentes, esse termo juntamente com a densidade de estados de Frank-Condon definem agora a taxa de transferência de elétrons. Em outras palavras, a

velocidade da troca eletrônica depende exclusivamente do acoplamento entre os reagentes e da capacidade de emparelhamento e ocupação dos níveis de energia do sistema.

1.3.3. Transferência de elétrons adiabática e não-adiabática

A ideia de transferência de elétrons adiabática ou não-adiabática foi, em síntese, uma extensão dos estudos de Marcus-Gerischer, uma consequência natural do que ficou sugerido na equação (15, isto é, uma vez que o acoplamento eletrônico entre os reagentes é dependente da distância (r) entre eles (equação 11), então supõe-se condicionalmente que os limites máximos e mínimos para os valores de acoplamento determinariam os valores limites para k . Na prática H_{AB} controla a reação química, uma vez que um acoplamento nulo impossibilita a transferência eletrônica.

$$H_{AB} = A \exp(-\beta r/2) \quad (17)$$

Aqui β indica a altura da barreira de energia para o tunelamento eletrônico (*tunneling*), no qual $\beta = 4\pi(2m\phi)^{1/2}/h$, onde m é a massa do elétron ($9.1 \times 10^{-28} \text{ g}$), ϕ é a função trabalho para espécies redox enquanto h é a constante de Planck ($\sim 6.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$)²¹. A distância r entre os núcleos afeta a energia de interação e consequentemente a cinética de *TE*, por exemplo, em reações eletroquímicas típicas eletrodo/solução os valores de r podem alcançar no máximo a espessura da dupla-camada elétrica, enquanto que para espécies redox ancoradas por pontes a eletrodos, o valor de r pode variar entre 10 – 30 Å de distância para a realização do processo de tunelamento^{21; 35; 41; 42}.

Na teoria de transferência de elétrons o que descreve se a *TE* é considerada adiabática ou não é a extensão do acoplamento eletrônico H_{AB} entre dois reagentes^{20; 21; 43}. Uma definição mais direta do termo indica que quando o acoplamento entre os estados reagentes é forte a separação entre as curvas de energia potencial na relação com as coordenadas nucleares aumenta (Figura 3) e o processo é chamado de transferência de elétrons adiabática^{20; 21; 43}. A extensão da separação entre os estados é quantificada como duas vezes a energia de acoplamento eletrônico ($2H_{AB}$), deste modo, quanto maior é a separação entre as curvas de energia potencial, maior será H_{AB} indicando assim, por conseguinte, uma transferência adiabática; ao contrário quando a separação entre as curvas de potencial é menor então H_{AB} diminui e a transferência é dita não-adiabática, nesse sentido a Figura 3 ilustra bem o quadro explicitado nesse parágrafo^{21; 43; 44; 45}.

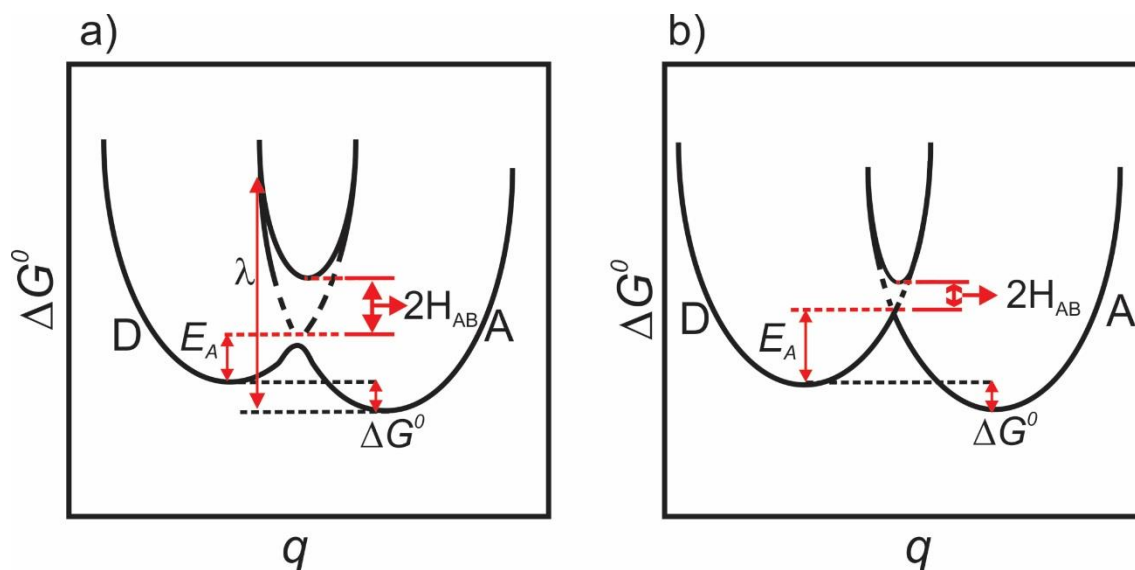


Figura 3. Gráfico da teoria do estado de transição para explicação do sistema de transferência de elétrons adiabático/não-adiabático em um exemplo de transferência de elétrons homogênea. Aqui a energia livre ($G^0(q)$) está disposta graficamente em função das coordenadas nucleares (q). Na situação a) uma TE adiabática, uma larga separação (valor elevado de H_{AB}) indicando uma reação redox contínua entre dois estados reagentes (aqui simbolizados na curva D) e dos produtos (indicados pela curva A). Em b) uma separação curta das curvas o valor de H_{AB} é menor e assim a TE é considerada não-adiabática. Uma observação prática é de que na verdade o centro de cada curvatura (o que corresponderia a região do vale das parábolas) se distancia quando o acoplamento é menor, enquanto que em um acoplamento maior esses centros estão mais próximos, como se tendessem a uma sobreposição entre as curvas.

Essa representação conceitual, que define um formato (adiabático ou não) para a transferência de elétrons, foi resultado de estudos teóricos complementares a teoria de Marcus, que tiveram como principais nomes Hush²⁸, Levich e Dogonadze⁴⁶. Esses autores estudaram a relação do acoplamento eletrônico entre os reagentes e a facilidade/dificuldade com que as reações de TE procediam²¹. Assim, utilizaram o modelo básico da teoria do estado de transição (Figura 3), onde as curvas representam funções de estado para energia potencial dos sistemas em função das coordenadas atômicas, para explicar a relação entre a cinética de transferência de elétrons homogênea e o emparelhamento/acoplamento entre os níveis de energia entre as espécies.

Note que a Figura 3 indica um perfil de curvas de energia potencial para uma transferência de elétrons homogênea, mostrando uma interseção e dois pontos de energia mínimos (os vales de cada curva), correspondentes aos estados de energia de estabilidade de produtos e reagentes. Na Figura 3a a TE adiabática apresenta uma baixa barreira energética para a transição $D + e \rightarrow A$, conseqüentemente a reação acontece continuamente de D para A e os reagentes formam os produtos contínua e instantaneamente^{21; 43; 45}. Já na situação da Figura 3b a altura da barreira energética é bem maior (inversamente proporcional ao acoplamento

eletrônico) fazendo com que a reação tenha uma probabilidade muito menor de passar pela interseção entre as curvas^{21; 43; 45}.

A taxa da transição eletrônica entre os estados depende, como ilustrado na figura 3, da altura da barreira energética (E_A), porém segundo a própria teoria do estado de transição essa energia de ativação é proporcional ao coeficiente de transmissão eletrônico (k_{el}) entre as espécies, segundo a equação de Eyring^{20; 23}.

$$k = k_{el} v_l \exp^{-E_A} \quad (18)$$

O termo v_l simboliza a velocidade do movimento nuclear. O coeficiente k_{el} é um parâmetro usado para determinar a eficiência da transmissão eletrônica em uma reação eletroquímica, esse termo infere a uma probabilidade de transição eletrônica (P) entre os estados^{21; 47; 48}.

$$k_{el} = \frac{2P}{1 + P} \quad (19)$$

Essa probabilidade é proporcional, deste modo, ao acoplamento eletrônico entre os estados, uma vez que quanto maior é a proximidade entre as espécies (equação (17)) a probabilidade de transição entre os estados aumenta, essa relação estendida da equação de Eyring foi estabelecida pelo princípio de Landau-Zener^{20; 49; 50; 51}, que se explica nas equações (20) e (21).

$$P = 1 - \exp\left[-\frac{4\pi^2 H_{AB}^2}{h v_l (S_i - S_f)}\right] \quad (20)$$

Aqui $S_i - S_f$ indica a inclinação da diferença entre os pontos inicial e final das coordenadas (q) nas curvas de energia ilustradas na Figura 3^{20; 52}. No equilíbrio essa diferença é o próprio valor da energia de ativação do sistema ($(S_i - S_f) = E_A = (\Delta G^0 + \lambda)^2 / 4\lambda$)⁵². Note que para valores muito pequenos do expoente na equação (20) então

$$P = \frac{4\pi^2 H_{AB}^2}{h v_l (S_i - S_f)} \quad (21)$$

Nesse ponto, o processo é dito não adiabático, isto é, quando a probabilidade de transição é muito baixa²⁰. Ao contrário, quando P tende a 1, em valores mais elevados de H_{AB} , então o sistema é reconhecido como adiabático²⁰. Na prática a reação de transferência de

elétrons é considerada adiabática quando $k_{el} \geq 1$, segundo o cálculo na equação 13, enquanto que para valores de $k_{el} < 1$ a transferência de elétrons é não-adiabática^{20; 21; 45; 52}.

1.3.4. Transferência heterogênea de elétrons

Diferentemente de uma previsão de transferência de elétrons homogênea, a transferência de elétrons heterogênea é mais realista, uma vez que envolve a troca de elétrons entre a superfície de um eletrodo e espécies redox adsorvidas ou não na região interfacial do eletrodo, isto é, reações eletroquímicas são tipicamente heterogêneas, uma vez que estudam majoritariamente reações redox entre espécies distintas em diferentes estados.

Uma situação particular no estudo eletroquímico de transferência heterogênea de elétrons é a modificação superficial de eletrodos (remete-se a eletrodos quimicamente modificados) com moléculas eletroativas. Eletrodos de ouro, por exemplo, podem ser modificados pela adsorção química (formação de ligações covalentes) de espécies moleculares que apresentam na composição de sua cadeia um átomo metálico (ver Figura 7), de modo que esse átomo redox fica ligado à superfície do eletrodo por uma ponte molecular (mais detalhes no Capítulo 2). Esse tipo de modificação superficial é conhecido como a formação de cadeias auto-organizadas eletroativas, onde o estado de energia das espécies redox ancoradas se sobrepõem com os níveis do estado eletrônico no eletrodo.

A condição projetada no parágrafo anterior diferencia-se das definições para os limites homogêneos não-adiabáticos, nos quais um nível de energia dos estados reagentes se sobrepõe para formação dos produtos (Seções 1.3.2 e 1.3.3). Nas reações heterogêneas não-adiabáticas ocorridas em sistemas auto-organizados eletroativos sobre eletrodos de ouro, por exemplo, incontáveis acoplamentos eletrônicos entre os níveis de energia das espécies redox com os do eletrodo são formados (Figura 4).

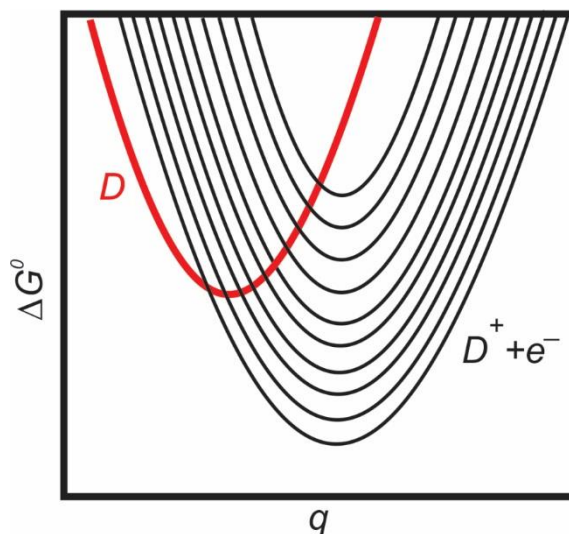


Figura 4. Curvas de energia potencial contra coordenadas (q) em um exemplo de transferência heterogênea em sistemas eletroativos adsorvidos sobre eletrodos de ouro. Nessa situação a curva em vermelho, D , representa o estado molecular do doador e outras parábolas e as outras parábolas representam a representação de um condutor eletrônico sólido (isto é, eletrodo).

A Figura 4 simboliza uma situação realista do acoplamento entre os estados de energia de uma molécula redox adsorvida sobre a superfície metálica, na qual uma única curva de energia potencial, do estado redox molecular (nesse caso estado doador D em vermelho), se sobrepõe aos estados contínuos do eletrodo sólido, representados pelas múltiplas parábolas ($D^+ + e^-$). Nessa situação, se a diferença de energia entre os estados reagentes (estado vibrônicoⁱ molecular no exemplo dado) e os do produto (da banda de condução) forem maiores do que a energia de reorganização da reação, então para que a reação de TE ocorra é necessário que os estados vibrônico e da banda de condução entrem em ressonância⁴⁵. Essa ressonância se processa pelo acoplamento dos níveis de energia da banda de condução aos níveis de energia do reagente correspondentes uma dada configuração nuclear da molécula; no caso de análises eletroquímicas esse acoplamento entre os níveis eletrônicos é feito através da janela de potencial varrido.

A situação acima descrita é conhecida pelo termo em inglês *wide band limit* (uma tradução desse termo fica prejudicada no seu entendimento: limite de banda amplo ou largo) onde fica ilustrado, segundo a Figura 4, que para uma parábola do estado doador existem vários pontos de transição ou cruzamento (nos estados aceptores) nas quais podem ser processadas a TE ^{20; 45}. Assim para cada ponto de cruzamento ter-se-á um estado acoplado e assim,

ⁱ Estado vibrônico aqui é relativo a nível de energia vibracional, que corresponde ao estado eletrônico, isto é, na verdade cada nível de energia molecular ou atômico tem uma frequência específica de vibração que corresponde a um dado nível energético onde orbitam os elétrons. Este conceito é descrito pelo princípio de Franck-Condon.

consequentemente, a cinética de transferência de elétrons não dependerá de um único estado, mas da integralidade deles⁴⁵.

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} H_{AB}^2 \int d\epsilon \frac{e^{-(\Delta G^0 + \lambda)^2 / 4\lambda k_B T}}{(4\pi\lambda k_B T)^{1/2}} f(\epsilon) \quad (22)$$

Isso implica que o estado do doador não pode ser mais tratado como uma única densidade de estados de Franck-Condon ($W(E)$), mas sim como o somatório de cada estado particular $W(E)$ em cada ponto de cruzamento, como descrito pela equação 16. Nesse caso $\epsilon = \mu - E_0$ (a diferença entre o potencial químico) e $f(\mu)$ é a distribuição de Fermi-Dirac.

$$f(\epsilon) = \frac{e^{\frac{\epsilon}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{\epsilon}{k_B T}}} \quad (23)$$

1.3.5. Limitações da teoria de Marcus e novas concepções em bioeletroquímica

O que se tem acompanhado nos estudos mais avançados sobre o tema é que embora os princípios de Marcus forneçam grande contribuição científica para a compreensão dos passos para a ativação da TE, o caráter semi-clássico dessa teoria generaliza a natureza molecular dinâmica do ambiente de solvatação ignorando os efeitos quânticos de acoplamento eletrônico dos constituintes envolvidos nas reações de TE.^{25; 32}

A teoria de Marcus leva em conta a aproximação de Frank-Condon (assume valores constantes para a matriz de acoplamento eletrônico, H_{AB} (Figura 3), em uma reação coordenada) fato que acaba apresentando limitações considerando um ambiente molecular mais detalhado.³² Algumas aproximações quânticas, do processo de transferência de elétrons, tem sido reportadas utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT)ⁱⁱ auxiliadas por técnicas matemáticas como a “função de Green’s”. Além disso, cálculos baseados em métodos das teorias da química-quântica (que fazem o uso das funções de onda e dos orbitais atômico/moleculares a partir do

ⁱⁱ Teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) é uma teoria mecânico quântica usada em química-quântica e física de sólidos para resolver sistemas de muitos corpos, por exemplo, cálculos da energia de ionização e análise da teoria de bandas. Com esta teoria, as propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser determinadas usando-se funcionais, isto é, funções de outra função, a qual neste caso é a espacialmente dependente densidade eletrônica.

modelo de Hartree-Fock) tem permitido uma aproximação mais precisa dos valores de H_{AB}^{iii} e consequentemente uma abordagem mais real da constante eletrônica da transferência de elétrons (k).^{20; 25}

Ainda que atualmente bastante progresso do ponto de vista teórico tenha sido feito em sentido da fenomenologia da TE, muitas limitações de caráter prático encontradas no ambiente real impossibilitam maior avanço na área. Nessa última esfera de investigação, vários fatores podem influenciar as taxas de TE de formas que ainda não foram completamente esclarecidas, por exemplo, o arranjo molecular dos componentes/pontes que ligam os portadores, a distância entre portadores e a condição ambiente.^{1; 53; 54}

Um exemplo prático da observação citada no parágrafo anterior foi considerada por Xu e Tao⁵⁵ que investigaram por eletroquímica uma discrepância entre valores da resistência de transferência de carga para sistemas moleculares quimicamente similares e com mesmo espaçamento entre portadores. Basicamente, em nível molecular quaisquer mínimas alterações no sistema ou em seus arredores são sentidas como uma nova configuração/comunicação energética entre as moléculas e um reflexo disto é a alteração nas taxas de transferência de elétrons.^{55; 56; 57; 58; 59; 60} Uma das formas atuais mais eficientes em controlar essas variáveis em nível molecular é a utilização de eletrodos modificados por filmes auto-organizados.

ⁱⁱⁱ A matriz de acoplamento eletrônico é um termo que determina a dependência geométrica das taxas de reações de transferência de elétrons.⁹

Capítulo 2

Monocamadas auto-organizadas

Na atualidade, algumas das formas de reproduzir os fios moleculares para a investigação dos fenômenos de TE vem sendo realizadas em vários formatos, em geral eletrodos quimicamente modificados (EQM) são uma plataforma bastante eficaz nesse tipo de pesquisa. Comumente essa modificação química ocorre utilizando superfícies eletródicas modificadas por filmes auto-organizados (p.ex. superfícies de ouro funcionalizadas por alcanotiolatos).^{61; 62} Essa modificação/funcionalização tem capacidade de controlar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos envolvidos nas reações eletroquímicas na superfície do eletrodo, esse fator acaba sendo extremamente útil em investigações acerca da TE.^{1; 54}

2.1. Perspectiva histórica das SAMs

A formação espontânea de filmes estruturalmente auto-organizados sobre superfícies sólidas foi primeiramente relatada há pouco mais de 70 anos. A primeira descoberta foi feita por Bigelow, Picket e Zisman em 1946, com a formação de filmes automontados por álcoois em superfícies de platina⁶³. A descoberta ocorreu de maneira casual, uma vez que eles adicionaram uma solução de álcool eicosil em um frasco de erlemeyer e perceberam que a superfície interna do frasco “não ficava molhada”. Os autores observaram que o álcool formava filmes nas paredes do frasco e testou essa observação em outras superfícies receptoras, tais como platina, pírex, alumínio, cromo, ouro, molibdênio e tântalo, e espécies formadoras (hexadecano, octadecilamina e ácido nonadecanóico) dos filmes foram testadas.

Embora a primeira observação feita por Zisman tenha ocorrido em meados da década de 40, somente após a formação de filmes automontados por silanização em superfícies hidroxiladas na década de 80, realizadas por Sagiv⁶⁴, é que houve um interesse da comunidade científica e acadêmica sobre a modificação de eletrodos por compostos orgânicos.

O processo descrito por Sagiv⁶⁴ baseava-se na funcionalização de uma superfície de vidro por hidroxilas, as quais eram expostas em seguida a moléculas silano, assim, ocorria

adsorção dos átomos de silício sobre a superfície hidroxilada, formando uma ligação covalente: Si-O-Si. As moléculas de silano organizavam-se espontaneamente uma vez que suas cadeias moleculares se estabilizavam por interações eletrostáticas laterais. O resultado desse processo era a formação de um filme molecular auto-organizado. Sagiv concluiu que esse comportamento era possível, pois as moléculas apresentavam empacotamento compacto (grande proximidade entre as moléculas), o que beneficiava uma interação entre suas cadeias, gerando uma orientação/organização espontânea. Foi a partir desse trabalho que o termo SAMs (do inglês, *Self Assembled Monolayer*) passou a ser referido na comunidade científica.

Atualmente, a funcionalização de superfícies eletródicas por SAMs se popularizou no meio acadêmico, sendo três formas ou metodologias mais conhecidas de formação das monocamadas. A primeira é a silanização em superfícies hidroxiladas (mencionada anteriormente), a segunda trata-se das camadas de Langmuir-Blodgett (Figura 5)^{iv}, que envolvem a formação de camadas anfifílicas sobre uma superfície líquida/aquosa polar (água)⁶⁵; ⁶⁶ e a terceira metodologia, mais popular, de formação de EQM é a adsorção irreversível de alcanos sobre superfícies metálicas⁶².

Apesar de ser uma das principais técnicas de funcionalização de superfícies, a técnica de Langmuir-Blodgett requer uma série de cuidados que dificultam a reprodução experimental na confecção dos filmes^{67; 68}. É importante salientar que esse tipo de filmes apresenta uma divergência conceitual em relação ao termo auto-organização, alguns autores não consideram que esses tipos de filme sejam auto-organizados, pois dependem em alguma das etapas de intervenção humana.

^{iv} Moléculas orgânicas anfifílicas são depositadas sobre uma superfície aquosa na qual a parte hidrofílica, um grupo cabeça (extremidade hidrofílica) do filme orgânico, fica em contato com a parte inferior (a água), enquanto que a outra parte da camada, apolar, fica exposta opostamente a superfície. Tais moléculas apresentam vínculo entre elas formando assim, um filme que, por fim, é transferido para uma superfície sólida (eletrodo) (Figura 5) – isso pode ser feito repetidas vezes no mesmo eletrodo até o recobrimento completo da superfície.

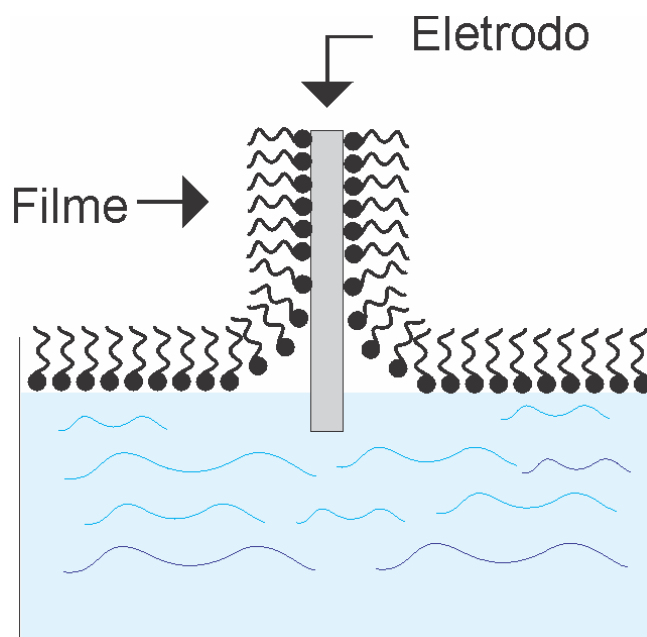


Figura 5. Filme de Langmuir-Blodgett, deposição por fisissorção de moléculas anfifílicas sobre uma superfície sólida, a partir de uma superfície fluidica.

A formação de SAMs por alcanos sobre superfícies metálicas é feita a partir de vários métodos experimentais. Existem, nos dias atuais, várias opções de substratos (superfícies receptoras) e de espécies alceno filme-formadoras^{65; 69}. Por outro lado, nessa classe, o EQM de maior destaque é, sem dúvida, o filme formado pelas camadas de tiois sobre o ouro, descobertas em 1983 por Nuzzo e Allara⁷⁰.

A descoberta de Nuzzo e Allara se explica, resumidamente, na observação de uma forte atração de ditióis sobre superfícies limpas de ouro^v. O vínculo entre o metal e a molécula organosulfurada foi denominado pelos autores como uma quimissorção (adsorção química). Além disso, as moléculas formavam uma orientação similar aos filmes de silano, reportada por Sagiv. Em outras palavras, os tiois formavam um filme, visto que suas cadeias moleculares também se orientavam de maneira organizada espontaneamente sobre a superfície do eletrodo de ouro (Figura 6).

^v Os ditióis (HS-R-SH), quando em contato por várias horas com uma superfície tratada de ouro, hidrolisavam as ligações entre os enxofres da sua molécula e formavam novas ligações, extremamente fortes e irreversíveis com a superfície de ouro⁷⁰.

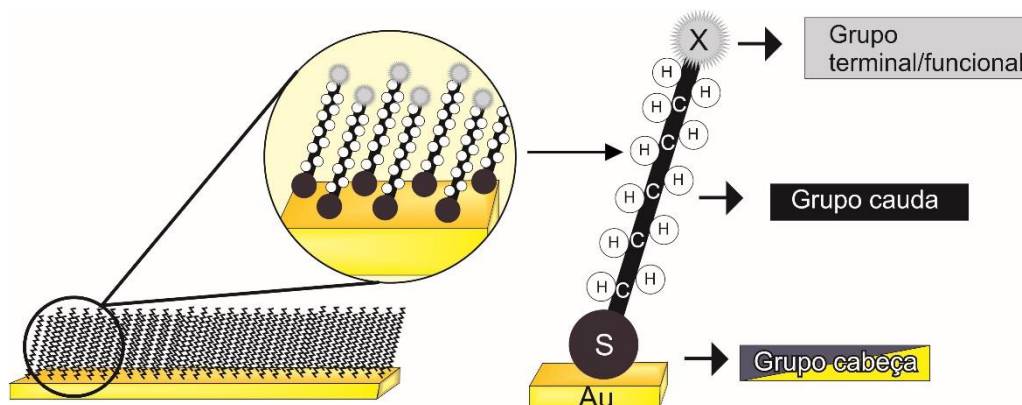


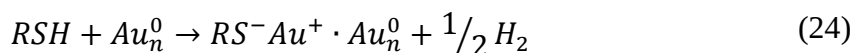
Figura 6. Estrutura química do filme de tióis sobre uma superfície de Au. Os filmes de tióis são a união de várias moléculas unidas paralelamente entre si, que podem ser seccionadas individualmente em: Grupo funcional (X) - pode ser de qualquer natureza química (-COOH, OH, NH₂, etc.) ele é um grupo que pode ser selecionável de acordo com o interesse do experimento; Grupo cauda é representado pela cadeia carbônica que pode ser de tamanhos variados (p.e.: 4, 6 e 8 carbonos); Grupo cabeça é a união entre os átomos enxofre (S) adsorvidos sobre o ouro (Au), essa união permite as interações laterais que estabilizam a molécula.

As monocamadas auto-organizadas de tiol sobre o ouro, atualmente, são uma das formas mais comuns e vantajosas de modificação de superfícies^{62; 68}. O fato de que o ouro é um excelente condutor, estável a grande maioria dos fatores externos (p.e., oxidação), de fácil acesso (apesar do custo) e apresenta informações sobre suas características físico-químicas consolidadas na literatura, caracteriza-o como excelente plataforma de modificação e, conseqüentemente, aplicação em biossensores⁷¹. Aliado a isso, substâncias do tipo tiol normalmente forma uma ligação forte com Au, a conexão formada $S - Au$ é normalmente aceita como de caráter covalente^{72; 73} (a energia da cisão homolítica é ~ 44 kcal/mol⁷⁴ confirmado por análise teórica de DFT⁷⁵), ou seja, uma grande estabilidade para se realizar diversos experimentos (eletro)químicos. Adicionalmente os tióis podem ter grupos funcionais em sua extremidade que proporcionam uma intermediação entre moléculas orgânicas e Au, o que permite estudar diversos compostos seletivamente⁶².

2.2. Cinética de formação das SAMs

Mesmo com as facilidades de montagem e o grande interesse da comunidade científica pela área, ainda hoje, o processo exato de formação das SAMs é um assunto em debate⁷⁶. Fatores como o tipo de ligação formada entre os átomos (tanto entre enxofre e ouro, quanto entre as cadeias laterais), o tempo de contato entre a solução e o substrato, a perfeição/imperfeição da superfície e sua influência na organização das monocamadas, são assuntos sobre os quais ainda existem divergências e talvez ainda estejam longe de se chegar a um consenso comum.⁷⁷

A interação entre o átomo do enxofre com o substrato de ouro é frequentemente conhecida como quimissorção (adsorção química), comumente se aceita que essa natureza tenha um caráter fortemente covalente, mas outros tipos de contribuições podem existir atuando mutuamente, nesse caso interações intermoleculares (p.e. dipolo-dipolo) e não-covalentes^{73; 75}. A atração entre os átomos de S e Au é formada por uma ligação espontânea e uma adsorção irreversível extremamente forte (podendo chegar a 44 kcal/mol) do tiol com o ouro⁷³. Esse processo pode ser quimicamente descrito a partir da equação global provável da formação da ligação AuS ⁷³:



Na qual, R representa a cadeia carbônica, SH o enxofre que antes da ligação com o ouro, Au_n^0 , elimina o hidrogênio, $\frac{1}{2} H_2$ para formar o complexo $RS^- Au^+ \cdot Au_n^0$.

De maneira detalhada, a formação dos filmes é possível, pois os átomos de enxofre ficam próximos uns dos outros quando se ligam ao ouro, com $\sim 5,0 \text{ \AA}$ de espaçamento⁷³. Isso permite que as interações entre os carbonos e hidrogênios formadores da cauda da molécula (Figura 6) interajam entre si por ligações relativamente fracas, isto é, aproximadamente de 4,2 kJ/mol ou 1,0 kcal/mol. Em decorrência disso, as moléculas apresentam uma rede de interações laterais capazes de estabilizar, orientar e dar uma conformação uniforme a essas moléculas⁶². A natureza dessas interações, é majoritariamente do tipo Van-der-Waals, mas pode apresentar também ligações de hidrogênio e/ou do tipo *London*^{73; 78}. A estrutura molecular formada é um padrão hexagonal condizente com um arranjo epitaxial $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ comprovado por MTE (microscopia de tunelamento de elétrons)^{62; 78}.

Em síntese, esses fatos evidenciam um caráter anfifuncional às SAMs, ou seja, parte da molécula tem grande afinidade pela superfície metálica e outra parte tem pouca ou nenhuma afinidade. No caso aqui relatado, as moléculas de tiol ligam-se fortemente ao ouro, via enxofre, e se arranjam bem próximas entre si, apresentando uma alta densidade de empacotamento, orientação e conformação com uma relativa uniformidade molecular, o que implica na formação final de um filme de espessura monomolecular espontaneamente organizado, com um grupamento químico terminal livre⁷³.

Essas características fazem com que haja um padrão estrutural bem claro, no qual, podem ser seccionadas em três partes distintas (Figura 6): 1 – O grupo cabeça, que representa

os átomos de enxofre e ouro; 2 – O grupo cauda que representa a cadeia carbônica ligada ao enxofre e; 3 – O grupo funcional/terminal que está presente na extremidade oposta ao enxofre. Esse grupo pode ser de muitas naturezas e, além disso, é selecionável, assim pode-se escolher o tipo de grupo terminal para ligar diferentes alvos (biomoléculas), caráter primordial para seu uso em biossensores^{68; 73}.

Toda a formação das monocamadas ocorre por meio da exposição/contato de uma solução de tióis (líquida ou gasosa) com uma superfície limpa e tratada (receptiva^{vi}) de ouro por um dado intervalo de tempo (relativamente longo)⁶². Um tópico de bastante interesse da literatura é sem dúvida, quanto ao tempo de formação das SAMs. Sobre isso, de fato não há uma consonância entre as informações encontradas. O que há de comum é, que a formação das SAMs ocorre em dois estágios distintos: um primeiro cerca de 80 a 90% da formação se completa quase que instantaneamente, seguido de um segundo instante muito lento de reorientação até a conformação/orientação final, que pode levar até várias horas^{77; 79}.

2.3. Aplicações das SAMs

O grande interesse de se entender a formação das monocamadas e controlá-las devidamente é a utilização dessa modificação de eletrodos para devidas aplicações em diversas áreas, a principal delas é o sensoriamento de espécies químicas diversas. A primeira aplicabilidade relatada das SAMs, foi a confecção de um sensor inorgânico, como íon-seletivo, descrito por Rubinstein *et al*, em 1988⁸⁰. Além de sensores inorgânicos, a proteção contra corrosão são outra forma de aplicação das SAMs⁸¹, porém sua capacidade de agir como elementos primários fundamentais (alicerces) para a fabricação dos biossensores é sua aplicação mais visada⁶⁸.

As aplicações (bios)sensoriais oferecidas pelas SAMs são de grande interesse na área de diagnósticos clínicos de doenças, quantificar o nível de colesterol sanguíneo, por exemplo, é uma demonstração desse potencial⁸². Além disso, muitos outros diagnósticos têm sido realizados com a contribuição das SAMs, um exemplo prático é a capacidade das monocamadas gerarem biossensores à base de material genético (DNA) como uma forma de investigar/detectar antecipadamente doenças ligadas a mutações genéticas, por exemplo, no trabalho Zhou, Huang e Li⁸³, no qual os autores desenvolveram um sensor capaz de detectar

^{vi} Uma superfície que é pré-tratada com etapas de pré-limpeza, como polimento com alumina, limpeza eletroquímica, etc. Esses parâmetros estão definidos em metodologia experimental.

seletivamente a β -talassemia uma biomolécula relacionada com a doença talassemia que é uma mutação/anomalia genética que afeta o sangue.

Em eletroquímica as SAMs e os biossensores são utilizados não somente para a detecção de elementos bioquímicos envolvidos com as atividades industriais ou clínicas, mas também tem se tornado a base para o controle e entendimento das propriedades fundamentais que governam a *TE*, como a energia livre de Gibbs, a energia de reorganização e orientação, a velocidade heterogênea de transferência eletrônica, etc.^{4; 54; 84; 85}

Em estudos eletroquímicos/eletroanalíticos são frequentes a utilização de dois tipos de automontagem das SAMs:

- a) A primeira diz respeito às camadas conhecidas como bloqueadoras ou impedimétricas, geralmente formadas por alcanotóis ou estruturas orgânicas automontadas que não apresentam um átomo redox ancorado em sua estrutura (Figura 7a). Para a eletroquímica esse tipo de automontagem privilegia análises de estudos impedimétricos, isto é, as SAMs são utilizadas como camadas de isolamento elétrico contra uma solução redox ativa^{54; 85}. Esse tipo de análise tem objetivo de usar o poder de bloqueio das SAMs, proporcional ao comprimento da sua cadeia, para sensoriamento⁸⁶.
- b) A segunda maneira de apresentação das SAMs são as conhecidas monocamadas redox-ativas ou eletroativas. Essas camadas apresentam um grupo redox ancorado em sua estrutura, normalmente posicionado na cauda (parte final) da cadeia (Figura 7b). Esse tipo de automontagem privilegia estudos eletroquímicos por capacitância, pois as camadas redox ancoradas formam um dipolo com a superfície metálica de ouro, tendo a cadeia carbônica como dielétrico.⁸⁴

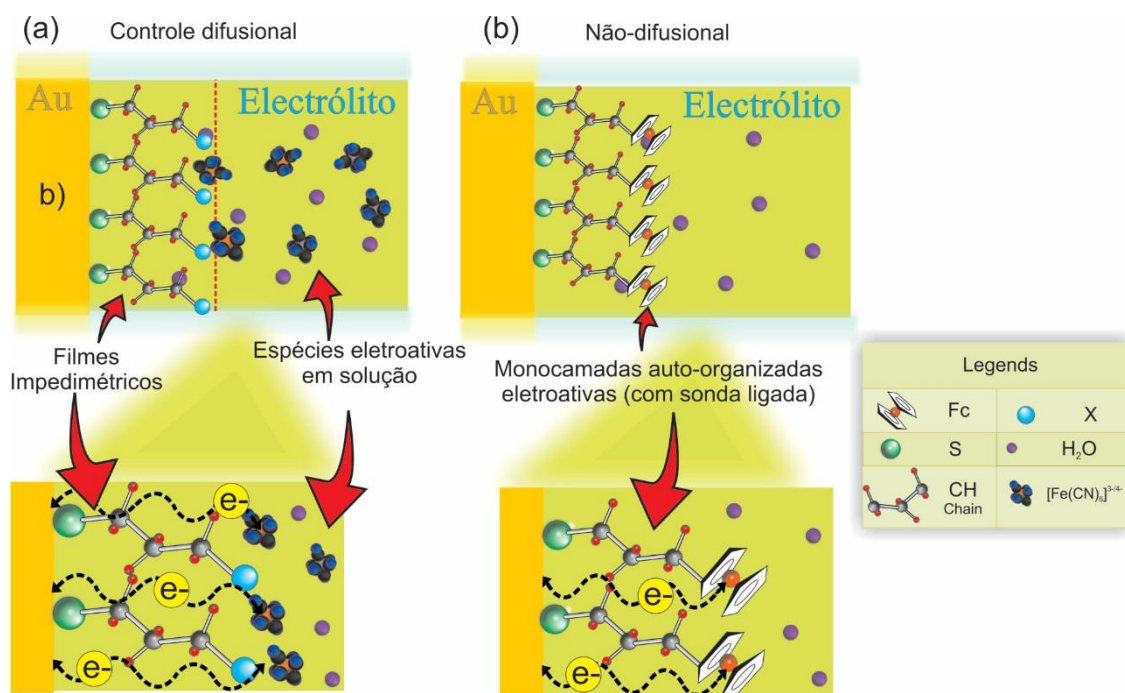


Figura 7. Monocamada automontada de ferrocenitíol sobre uma superfície de ouro. Os átomos de ouro (amarelo) estão ligados aos átomos de enxofre (verde) e as cadeias carbônicas (preto e branco) ancoram um grupo ferroceno (estrutura com átomo em azul no centro) na parte extrema da cadeia.

O intuito de ambos formatos de auto-montagem é controlar efetivamente a distância de separação entre os núcleos redox e o eletrodo. Note que, em uma reação de TE, a separação espacial entre as espécies redox e eletrodo gira em torno de 2,0 – 3,0 nm, em um processo de tunelamento eletrônico. Se considera que em valores acima dessa distância uma transferência de elétrons pode ocorrer por saltos em um regime de *hopping*, nesse caso a troca de elétrons passa a ser nomeada como transporte de elétrons^{7; 57; 87; 88; 89}.

Observe que no caso da Figura 7a, onde as espécies redox se encontram livres em solução, a taxa de transferência de elétrons depende da concentração interfacial das espécies iônicas em solução, que por sua vez são controladas pela condição dielétrica do meio, isto é, a capacitância da dupla-camada elétrica e a resistência da solução governam a escala de tempo no processo de TE⁴⁸. Nesse caso, a cinética de transferência de elétrons fica limitada pela taxa de difusão iônica do meio, por esse motivo as reações de TE ocorrem em regime difusional ou controladas por difusão (Figura 7a)^{21; 47; 90}.

De outro modo, a TE processada em sistemas nos quais as espécies redox encontram-se ligadas por pontes à superfície metálica, ou seja, quando a distância entre as espécies portadoras não depende da aproximação das sondas redox por difusão iônica, então o regime é não-difusional, nesse caso é possível controlar o acoplamento eletrônico entre os núcleos e

consequentemente os parâmetros quânticos ligados a ele, como já explanado no capítulo anterior^{4; 6; 48}.

As implicações do conhecimento e controle das propriedades das SAMs e, consequentemente, da sua capacidade de atuarem como biodispositivos transistores^{vii} moleculares – pelo seu poder de controlar as variáveis envolvidas com a transferência/transporte eletrônico⁴ – ainda possuem pontos que merecem atenção pela potencial aplicação:

- a) O primeiro se remete a um aspecto mais abrangente das atuais demandas de utilização de materiais semicondutores – auxiliam nos contatos elétricos em uma grande gama de dispositivos eletro/eletrônicos – neste ponto é possível se afirmar que a evolução, em termos de miniaturização de dispositivos eletrônicos, já alcançou seu limite de modernização^{8; 91; 92}. Em função disso há considerável investimento e atenção de universidades, centros de pesquisas e empresas privadas em se utilizar moléculas ou agregados moleculares (fios moleculares) capazes de mediar e controlar a condução da *TE* objetivando um ganho de sinal elétrico, em escalas cada vez menores^{8; 54; 84; 91}.
- b) O segundo ponto refere-se mais especificamente aos processos de transferência eletrônica interfacial, que estão envolvidos não somente com a condução elétrica em dispositivos semicondutores, mas também com processos biológicos diversos³. Nesse sentido, são escassos os estudos fundamentais capazes de desenvolver um raciocínio experimentalmente bem definido sobre a dependência das taxas de transferência eletrônica interfaciais, por exemplo, com a energia livre, com a distância de transferência eletrônica ou com a estrutura molecular interfacial^{3; 91; 93}.

Assim, a utilização de monocamadas eletroativas aliadas a técnicas eletroquímicas de grande precisão pode oferecer uma grande opção para a interpretação de fenômenos envolvidos

^{vii} Transistor ou transistor são usados com amplificadores ou interruptores ou retificadores de sinais elétricos. O processo de transferência de resistência, no caso de um circuito analógico, significa que a impedância característica do componente varia para cima ou para baixo da polarização pré-estabelecida. Por exemplo, uma tensão ou corrente aplicada a um par de terminais do transistor controla a corrente através de outro par de terminais. Como a potência controlada (saída) pode ser maior do que a potência de controle (entrada), um transistor pode amplificar um sinal.. Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Trans%C3%ADstor> e <https://en.wikipedia.org/wiki/Transistor>.

com a TE, uma vez que, seria possível não só controlar os parâmetros envolvendo a troca redox em si, mas também medir de maneiras mais realistas e precisas.

Sendo assim, nosso grupo de pesquisa tem direcionado boa parte de seus esforços visando, principalmente, entender e desenvolver os conhecimentos na área de TE, a partir de ensaios teórico-experimentais. Publicamos em 2 trabalhos anteriores (usando a modificação superficial de eletrodos de ouro por monocamadas auto-organizadas de alcanotióis) um estudo que investigou a cinética da transferência heterogênea de elétrons em dois tipos de sistemas: 1. onde a sonda redox está ligada à superfície metálica¹ e 2. naqueles em que a sonda se encontra livre em solução⁵⁴. Uma das principais motivações desse tipo de investigação, além do desenvolvimento fundamental da área, é o desenvolvimento de dispositivos bioeletroquímicos de aplicações clínicas^{14; 94; 95}, uma evolução inestimável da área de biotecnologia.

Os trabalhos do grupo tem se pautado no desenvolvimento dos conceitos de capacitância eletroquímica ou redox (C_r) baseados principalmente em estudo teóricos de Chidsey⁹⁶ e Buttiker⁹⁷. É importante destacar que esses trabalhos têm se fundamentado na abordagem experimental da espectroscopia de capacitância^{84; 98; 99}, na qual, a partir da formação de monocamadas redox-ativas em superfícies de ouro, é possível associar a capacitância eletroquímica à densidade de estados eletrônica molecular^{84; 99; 100} e consequentemente a constante cinética de Marcus.

Capítulo 3

Eletroquímica e bioeletroquímica molecular

Até os dias atuais a eletroquímica tem sido um dos pilares no avanço do entendimento e interpretação da transferência de elétrons, a evolução dessa ciência remonta a mais de 200 anos com o advento da pilha de Volta. Nesse trabalho, entretanto, iniciaremos uma perspectiva histórica dessa área pelo ano de 1905 quando Julius Tafel, um químico alemão, descobriu uma relação experimental entre a cinética da taxa de uma reação eletroquímica com o sobrepotencial ($\eta = E - E_0$, em que η descreve um valor de diferença de potencial, E , em relação a um potencial de equilíbrio, E_0) aplicado ao eletrodo interfaciado a uma solução eletrolítica que, entre outras coisas, descreve a relação logarítmica entre corrente e potencial elétrico.

$$\eta = \theta_T \ln(j/j_0) \quad (25)$$

Em que θ_T é o termo conhecido como coeficiente angular de Tafel, enquanto j e j_0 descrevem a densidade de corrente elétrica real e a densidade de corrente elétrica de troca (seria a corrente na ausência de eletrólise ou a corrente no ponto em que o potencial está no equilíbrio, isto é, quando não há diferença de potencial). Basicamente, a equação de Tafel é uma das formulações mais fundamentais da eletroquímica e representou um marco científico que inspirou uma grande evolução da área.

Anos após a descoberta de Tafel, em 1920, John Alfred V. Butler, Max Volmer e Erdey Grúz desenvolveram e explicaram a relação de Tafel por meio da dedução de equações que descrevem as taxas das reações eletroquímicas em uma interface eletrodo/solução quando da aplicação da diferença de potencial elétrico^{19; 21}.

$$j = j_0 [e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta}] \quad (26)$$

Uma observação de grande importância é de que a teoria do estado de transição de Eyring, Evans e Polanyi (em mais detalhes no capítulo 1) se desenvolveu somente a partir dos trabalhos empíricos de Arrhenius e Tafel e em seguida pela relação construída por Butler-

Volmer no início do século XX, isto é, toda a teoria da transferência de elétrons emergiu destes trabalhos iniciais. Porém, nesse capítulo não se tem o intuito de conduzir a uma retomada de toda a história já previamente citada, mas sim de fazer um paralelo dessa evolução histórica com as metodologias experimentais para a estimativa da constante cinética de transferência heterogênea de elétrons (k), além de traçar novas rotas de interpretação da cinética química em sistemas com potencial biotecnológico.

Precisamente as primeiras metodologias eletroquímicas que surgiram na tentativa de estimar a constante cinética foram publicadas por Nicholson¹⁰¹ somente na década de 60 e seguidas por Laviron em 1979¹⁰². Ambos os métodos utilizam a técnica de voltametria cíclica e se baseiam na equação de Butler-Volmer em suas previsões sobre a taxa k .

Fazendo uma pequena comparação histórica entre a evolução desses métodos de estimativa de k e da época da concepção das SAMs percebe-se que a evolução da engenharia de superfícies só se deu anos depois (a partir de meados da década de 80) das primeiras suposições de Nicholson e Laviron. Em outras palavras, os primeiros métodos de estimativa de k não consideravam um controle sobre as propriedades superficiais do eletrodo, nem tão pouco das taxas de transferência de elétrons através de filmes auto-organizados, como as que são propostas pela literatura científica atual^{1; 54; 103; 104}. Embora esses métodos possam ser aplicados com razoável precisão em superfícies modificadas, a interpretação da fenomenologia de TE não é a ideal dentro de um ponto de vista físico mais completo¹.

Creager e coautores¹⁰⁵, por exemplo, tem descrito a análise de k em SAMs eletroativas através de técnicas eletroquímicas do tipo AC (*alternating current* – corrente alternada), na qual utilizam os valores da resistência de transferência de carga (R_{tc}) e de pseudo-capacitância de adsorção (C_{ads}) como um elemento constante de tempo ($\tau = R_{tc}C_{ads}$) relacionado com a constante cinética de transferência heterogênea de elétrons ($k = RC^{-1}$)^{4; 105}. Atualmente o que se percebe é que a relação estabelecida por Creager apresenta uma aplicação experimental válida e mais adequada para superfícies quimicamente modificadas, mas seu modelo ainda é bastante generalista e não admite uma análise mais profunda e mecanística da dinâmica de transferência de elétrons em sistemas auto-organizados eletroativos. De forma mais clara, Creager não considera, por exemplo, o caráter quantizado relacionado com R_{tc} e C_{ads} já demonstrado nos trabalhos de Buttiker⁹⁷ em sistemas considerados capacitores moleculares tais quais são as SAMs eletroativas.

Atualmente a criação de novos métodos de auto-organização com moléculas que mimetizam um ambiente mais próximo aos encontrados em sistemas orgânicos tem permeado o interesse da literatura científica. O direcionamento das pesquisas nessa área utiliza a capacidade que esses filmes possuem em controlar as taxas de transferência eletrônica para investigar principalmente a eficiência da condução e transferência de elétrons de maneira mais eficiente (com menor perda energética) através de moléculas orgânicas^{7; 106; 107}. Um dos objetivos nesse tipo de estudos é compreender o mecanismo da cinética e condução do elétron a longas distâncias; em linguagem da área, longas distâncias remetem-se a espaçamentos superiores as distâncias de tunelamento eletrônico ($> \sim 30\text{\AA}$)^{7; 87; 108}.

A problemática supra-citada é um dos temas centrais de áreas como a bioeletrônica molecular, cujo um dos propósitos é investigar a eficiência da transmissão eletrônica entre portadores de carga (p.ex. sondas redox moleculares e eletrodos metálicos) através de “fios moleculares” (agregados moleculares capazes de mediar a transmissão do elétron).¹⁰⁹ O conhecimento eficaz dessas pontes/fios moleculares são fatores críticos para o controle de processos que envolvem o transporte de elétrons em sistemas biológicos/bioquímicos, mas que também vem apresentando grandes aplicações em outras áreas, e tem ganhado destaque atualmente na engenharia eletrônica auxiliando, por exemplo, na miniaturização de dispositivos eletrônicos computacionais e de alta tecnologia.^{57; 61; 109}

A bioeletroquímica e/ou a bioeletrônica molecular tem frequentemente feito uso de superfícies modificadas por meio de automontagem e, com o auxílio da mecânica quântica e da física mesoscópica,^{viii} vem buscando compreender qual a relação entre as condições estruturais e químicas que compõem a natureza dessas pontes moleculares (em geral formadas por constituintes bioquímicos) com as variáveis que afetam a condução dos elétrons através delas.^{1;}
^{97; 110; 111} Abrahan, N.,⁴² por exemplo, explica que a introdução de uma ponte molecular que liga duas espécies, doadora e aceptora de elétrons, tem a capacidade de alterar a natureza do acoplamento e dos estados eletrônicos das mesmas e, com isso, controlar a probabilidade de transmissão dos elétrons entre elas. Uma importante quantidade física capaz de descrever a eficiência dessa transmissão, e consequentemente da transferência de elétrons, é a condutância.

^{viii} O termo mesoscópico tem etimologia grega e deriva da fusão dos termos “μεσο” (meso) que infere ao termo “no meio” ou “na metade” e do termo “σκοπική” (escópico) que remete ao ato de investigar. Em síntese a mesoscopia é o estudo dos fenômenos que variam entre escalas macro e nanoscópicas.

No âmbito molecular/mesoscópico (p.ex. a automontagem molecular, aqui relatada) a condutância ($G_{ct} = i/V$) está condicionada a configuração quântica e pode fornecer informações sobre a comunicação/acoplamento eletrônico entre as moléculas ancoradas (filmes auto-organizados eletroativos) e a uma base eletródica.¹¹⁰ Suscintamente, a condutância é uma medida da eficiência da transferência/transporte eletrônico que é proporcional a probabilidade de transmissão do elétron de uma base redox à outra, esta relação é estabelecida segundo o princípio fundamental de Landauer.^{1; 57}

$$G_{ct} = \frac{2e^2}{h} T_r(t^\dagger t) \quad (27)$$

Nos quais h é a constante de Planck ($\sim 6,63 \times 10^{-34} \text{ Js}$) e $T_r(t^\dagger t)$ é a probabilidade de transmissão total, que está relacionada com a força do acoplamento entre a molécula e o eletrodo e também com a probabilidade de transmissão para n canais através da molécula (estabelecida pela função de Green's ou "Green's function").¹ Segundo o princípio de Landauer, uma vez que a condutância quântica ideal para um único canal seria dada pelo valor $G_0 = 2e^2/h$ (com valor de cerca de $\sim 7,75 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$) a probabilidade de transmissão $T_r(t^\dagger t)$ é o que caracteriza a proporcionalidade da condutância nos compostos moleculares (pontes moleculares) sob investigação, sendo assim, para uma probabilidade de transmissão $T_r(t^\dagger t) \approx 1,0$ o sistema se aproxima de um condutor quântico ideal.^{1; 57; 87}

Na atualidade a medição da condutância molecular tem sido realizada mediante a aplicação de algumas técnicas de grande destaque e modernidade, por exemplo, técnicas de microscopia como *STM-Tip* (*scanning tunneling microscopy-Tip*) e *AFM-Tip* (*atomic force microscopy-Tip*)^{ix}, porém utilidade equivalente é apresentada por técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica (VC) e principalmente a espectroscopia de impedância eletroquímica, alternativas essas mais acessíveis e com precisão equiparável para a quantificação de tal parâmetro.^{61; 110}

Um bom exemplo das considerações do parágrafo anterior é o que foi publicado em nosso trabalho recente¹, no qual uma abordagem de espectroscopia de capacitância/impedância eletroquímica é usada na quantificação/medição de parâmetros cinéticos associados à

^{ix} Em português a tradução mais próxima para as duas abreviações *STM-Tip* e *AFM-Tip*, seriam Microscopia de tunelamento por varredura com ponteira (ponteira de dimensão atômica) e Microscopia de força atômica com ponteira, respectivamente.

transferência de elétrons (a constante cinética k_r e a condutância G_{ct}) em filmes redox ativos auto-organizados sobre superfícies metálicas de ouro (Figura 7b). Nesse artigo foi possível traçar ainda um perfil termodinâmico através da densidade de estados redox ($g(\bar{\mu})$) dos filmes e associar, dentro do sinal eletroquímico, uma relação entre as variáveis cinéticas k_r e G_{ct} .¹

Nesta tese foi realizado um estudo em eletroquímica visando abranger uma investigação detalhada do processo de transferência de carga em sistemas automontados em que uma sonda eletroativa permanece adsorvida/ligada à superfície de um eletrodo de ouro. Foram conduzidos estudos eletroquímicos em filmes redox realizando análises de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância/capacitância. Realizou-se ainda um tratamento teórico/experimental dos sinais analíticos captados na caracterização eletroquímica desses filmes, o que permitiu captar a condutância, a capacidade redox e a constante cinética de transferência de elétrons em nível molecular nesses sistemas.

Nessa investigação a abordagem em espectroscopia de capacitância foi utilizada visando conceber uma relação experimental da cinética de transferência de elétrons com a probabilidade de ocupação dos níveis de energia redox similarmente às relações estabelecidas por Marcus.¹ Dentro de uma perspectiva de dinâmica de elétrons (dependente do tempo) e uma força de tensão que atua para redistribuir elétrons entre estados moleculares metálicos e das sondas redox ligadas, foram definidas aqui a admitância e a condutância de elétrons associadas, relacionando tais variáveis à constante cinética de Marcus e a densidade de estados total do sistema auto-organizado. Em síntese está apresentada aqui uma abordagem mesoscópica para resolver a taxa de transferência de elétrons associada à eletroquímica de filmes redox ativos ligados a eletrodos de ouro.

3.1. Eletroquímica

3.1.1. Voltametria Cíclica

A VC é uma das principais ferramentas de análise em estudos de diversos sistemas por rotas eletroquímicas. Historicamente a técnica de VC se remete a Heyrovsky em 1922, e a descoberta da polarografia ¹¹². Ele gravou uma primeira curva de corrente/potencial (polarograma) de uma solução de hidróxido de sódio com o uso de um eletrodo goteador de mercúrio como eletrodo de trabalho, em que aplicou um potencial de -1,9 a -2,0 V em relação

a um eletrodo de calomelano saturado de referência e realizou a eletroredução/deposição dos íons sódio sobre o mercúrio^{112; 113}.

Nos dias atuais, a VC é uma técnica normalmente realizada como ferramenta de medição de corrente que flui entre uma solução iônica (fluídica) e um eletrodo sólido condutor ou semicondutor. Isso é realizado em uma célula eletroquímica (recipiente de vidro) em que se adiciona a solução fluídica de interesse e três eletrodos, que são: um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo (ou auxiliar) e um eletrodo de referência, existem variadas opções de tipos de material desses eletrodos e podem ser escolhidas de acordo com cada necessidade.

Após o sistema eletroquímico ser montado aplica-se um potencial elétrico entre os eletrodos de trabalho e o auxiliar tendo como base o valor do potencial do eletrodo de referência. Por fim monitora-se a corrente elétrica resultante e plota-se a resposta de corrente contra o potencial aplicado (voltamograma) para análise de dados.

A voltametria cíclica é a técnica eletroanalítica mais difundida e isso se deve, basicamente, pela grande facilidade de realização dos experimentos, sendo necessária uma instrumentação relativamente simples e de baixo custo, um conhecimento básico de informática e de eletroquímica, para se realizar com os experimentos com relativo sucesso⁴. Evidentemente, uma análise mais profunda dos dados obtidos requer conhecimentos mais específicos das referidas áreas.

A aplicação da VC permite investigar diversos fenômenos interfaciais eletrodo/meio. No caso de um experimento eletroquímico realizado por VC, pretende-se medir respostas elétricas, como a corrente elétrica, e associá-las a fatores intrínsecos do material de interesse em contato com uma superfície condutora, por exemplo, o ouro. A aplicação de uma varredura linear de potencial elétrico mede uma resposta em corrente contínua, de tal modo que é possível associar a magnitude da corrente medida as propriedades redox de um dado analito, como no caso de uma solução iônica eletroativa²¹.

As reações eletródicas são governadas pela energia potencial aplicada e uma reação interfacial eletrodo/solução envolve a aplicação de uma diferença de potencial ou campo elétrico imposta pelo eletrodo. Esse campo gera uma polarização na superfície do eletrodo que, conseqüentemente, pode atrair ou repelir espécies iônicas vizinhas. A natureza das reações que ocorrem nessa interface eletrodo/eletrolito é de transporte de massa e de transferência de carga entre íons/moléculas e a superfície²¹. O transporte de massa na célula eletroquímica ocorre

predominantemente por difusão (excesso de eletrólito de suporte e solução estagnada) e pode ocorrer ainda com ou sem a oxirredução de espécies iônicas vizinhas. A imposição do potencial gera corrente elétrica que é monitorada e representa uma soma de duas correntes distintas, as correntes faradaicas relativas à oxidação e redução das espécies em solução e as correntes não-faradaicas ou capacitivas referentes ao carregamento da dupla camada elétrica existente na interface ²¹.

Assim, dados físico químicos interfaciais como a transferência eletrônica e a quantidade de analito, por exemplo, são parâmetros que podem ser facilmente resolvidos por voltametria cíclica como se observa nos gráficos de corrente em função do potencial aplicado, os voltamogramas (Figura 8).

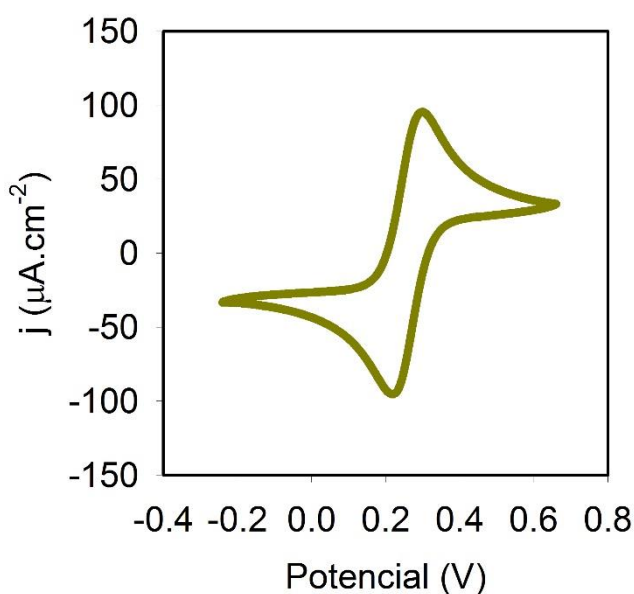


Figura 8. Voltamograma exemplificativo realizado por uma análise de VC em um eletrodo de ouro (2,0 mm) em contato com solução eletrolítica de ferrocianeto de potássio e ferricianeto de potássio (ferri/ferro) com concentração 1 mmolL⁻¹.

Diversos estudos têm sido realizados por meio da VC, como a caracterização de biomoléculas¹¹⁴, a detecção em quantidades traço de íons⁸⁰, a detecção de compostos orgânicos¹¹⁵, as reações fundamentais de transferência de elétrons¹¹⁶ e outras aplicações têm sido protagonizadas por essa técnica.

A VC também é eficaz para o fornecimento de informações experimentais relacionadas ao estado físico-químico em uma interface eletrodo/meio. Alguns exemplos típicos dessas informações são úteis para a caracterização superficial do efeito das SAMs como no caso da estipulação do grau de cobertura (concentração de espécies adsorvidas) em superfícies

modificadas¹¹⁷. Frequentemente, a VC também é utilizada como uma forma qualitativa de observar a capacidade isolante ou redox das monocamadas como em uma comparação entre tióis de diferentes comprimentos. Por exemplo, se pode estimar por meio de VC a velocidade da reação redox entre a superfície modificada e o meio, tendo em vista que as SAMs podem alterar a resistência à transferência de carga em diferentes graus proporcionais ao comprimento da cadeia. Esse último parâmetro pode ser associado ainda com o efeito dielétrico provocado pelas monocamadas, além do cálculo a constante cinética heterogênea de transferência eletrônica (k).

3.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A EIE (espectroscopia de impedância eletroquímica) é uma técnica de caracterização elétrica que fornece uma informação plena e minuciosa das características eletroquímicas de uma interface eletrodo/meio quando muitos elementos estão envolvidos em diferentes velocidades¹¹⁸. A EIE tem importância em muitas áreas como no estudo do fenômeno da corrosão⁸¹, detecção de compostos orgânicos, inorgânicos e sinais biológicos, células fotovoltaicas¹¹⁹ etc. De maneira geral, a EIE é uma técnica de estado estacionário, isto é, quando o sistema eletroquímico não se altera com o tempo. A EIE é uma técnica amplamente difundida, de grande interesse e utilidade na área da eletroquímica e tem grande sensibilidade para medição dos eventos elétricos complexos de uma interface eletrodo/solução^{118; 120}.

Em termos experimentais a impedância é feita pela aplicação de um potencial elétrico AC de pequena amplitude (por exemplo, pode se escolher uma amplitude de 10,0 mV) em uma faixa ampla de frequências para a captação da resposta em corrente alternada²¹. Isso permite diferenciar contribuições elétricas complexas distintas que ocorrem em intervalos de tempo diferentes, o que define que a EIE é uma técnica muito mais sensível à heterogeneidade cinética, possibilitando a distinção da contribuição de cada componente elétrico¹¹⁸.

O conceito de impedância data do século XIX, quando Oliver Heaviside, levou em conta equações integrais/diferenciais para descrever a influência de uma corrente elétrica através de um circuito quando componentes elétricos estavam presentes simultaneamente (resistores, capacitores e indutores). Ele determinou a equação para se calcular a impedância de um sistema qualquer¹²¹:

$$Z(s) = \frac{\bar{V}(s)}{\bar{I}(s)} \quad (28)$$

Inicialmente a impedância era descrita somente para um sistema discreto e sistemas arbitrariamente distribuídos, isso era representado pela transformada de Fourier da equação diferencial ($Z(j\omega) = F[v(t)]/F[i(t)]$) da diferença de potencial elétrico dividida pela corrente. Nessa equação Z é a impedância total em função do operador imaginário (j) e da frequência angular (ω), V a tensão ou potencial elétrico e i a corrente elétrica ambas em função do tempo (t), enquanto F é o operador de Fourier.

O problema de equação diferencial acima citada é que ela reduz a expressão apenas a simples lei de Ohm o que torna a impedância uma resistência simples¹²². Porém, na década de 1880 com o surgimento do diagrama de vetores e da representação de números complexos Heavside¹²³ elaborou um modelo matemático que permitiu simplificar os complexos tratamentos das respostas de corrente elétrica para simples expressões algébricas¹²². Basicamente Heavside se valeu de uma associação entre as transformadas de Fourier (no domínio do tempo) e La Place (domínio da frequência) para relacionar as variáveis de corrente e voltagem no domínio da frequência.

$$F(s) = \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \quad (29)$$

Para $\mathcal{L}$ como operador Laplaciano. Heavside determinou dois operadores para o valor de (s), para $s = \frac{d}{dt}$ e $\frac{1}{s} = \int dt$ relacionando o termo (s) com a frequência de Laplace, isto é, para cada valor específico de aplicação de potencial há uma resposta específica de corrente e consequentemente uma resposta final de impedância, que variam com o tempo, nesse caso com a frequência.

Heavside¹²³ transportou essa ideia transformando o sistema laplaciano para a transformada de Fourier e assim associou as frequências como $s = (j\omega)$ em que j é a componente imaginária $\sqrt{-1}$ e ω é a frequência angular $2\pi f$, assim então, a impedância pode ser descrita por fim, na esfera de Fourier por¹²¹:

$$Z(j\omega) = Z' + jZ'' \quad (30)$$

Heavside¹²³ encontrou essa forma para representar a impedância em função da frequência, em que Z' é a impedância real associada aos valores de resistência eletroquímica

do sistema, enquanto que jZ'' corresponde a componente de impedância imaginária correlacionada a reatância capacitiva e indutiva do sistema eletroquímico.

O trabalho de Heavside¹²³ foi revolucionário porque percebeu que tratar os valores dos sinais de resposta elétrica complexa em função do tempo é uma tarefa bastante complicada (até os dias atuais), por isso, ele limitou os valores de impedância à frequência (Fourier). Nesse caso, limitou-a a um pequeno intervalo de frequência; por fim, simulando o fluxo de corrente elétrica, agregou cada valor de frequência à resposta final de impedância que está associada aos valores real e imaginário^{121; 124}.

As reações eletroquímicas na interface são dependentes de uma série de elementos que tem o “poder” de influenciar na velocidade das reações redox, como, a natureza da interface, os aspectos termodinâmicos, a cinética das reações interfaciais, os efeitos de transporte de massa (ex.: difusão), a área de contato, o potencial elétrico aplicado, entre outros^{21; 124}. A corrente elétrica é considerada a velocidade da reação que pode ser alterada pela aplicação do potencial elétrico, assim sendo, a corrente medida de um processo redox nada mais é do que a informação da condutividade da superfície e da espécie iônica em contato^{21; 125}. O que incorre dizer que a impedância da interface eletrodo/meio controla a resposta do sistema, sendo essa, dependente da resistência à passagem de carga, ou da velocidade de transferência eletrônica e da capacitância interfacial¹²⁴.

Esses aspectos interfaciais podem ser representados pelo tratamento descrito por Heavside (forma matemática de interpretação da impedância), como descrito nas equações, apesar disso, esse é um tratamento ainda bastante complexo. Por esse fato, frequentemente os valores de EIE são tratados a partir de circuitos elétricos equivalentes (capacitores, indutores e resistores) que são associados aos processos eletroquímicos, simulando, a partir desse circuito, o efeito que demonstre a resposta de corrente obtida^{118; 121}.

Normalmente, um circuito elétrico equivalente muito utilizado é o do tipo Randles, que é um modelo bastante conhecido para representar as equações cinéticas que levam as funções de impedância¹²⁴. Um circuito elétrico equivalente engloba alguns termos como R_{tc} , R_s , C_{dl} e Z_W (resistência de transferência de carga, resistência da solução eletrolítica, capacitância da dupla camada elétrica e impedância de Warburg respectivamente) que servem para descrever o efeito de cada componente elétrico distinguível pela impedância (Figura 9).

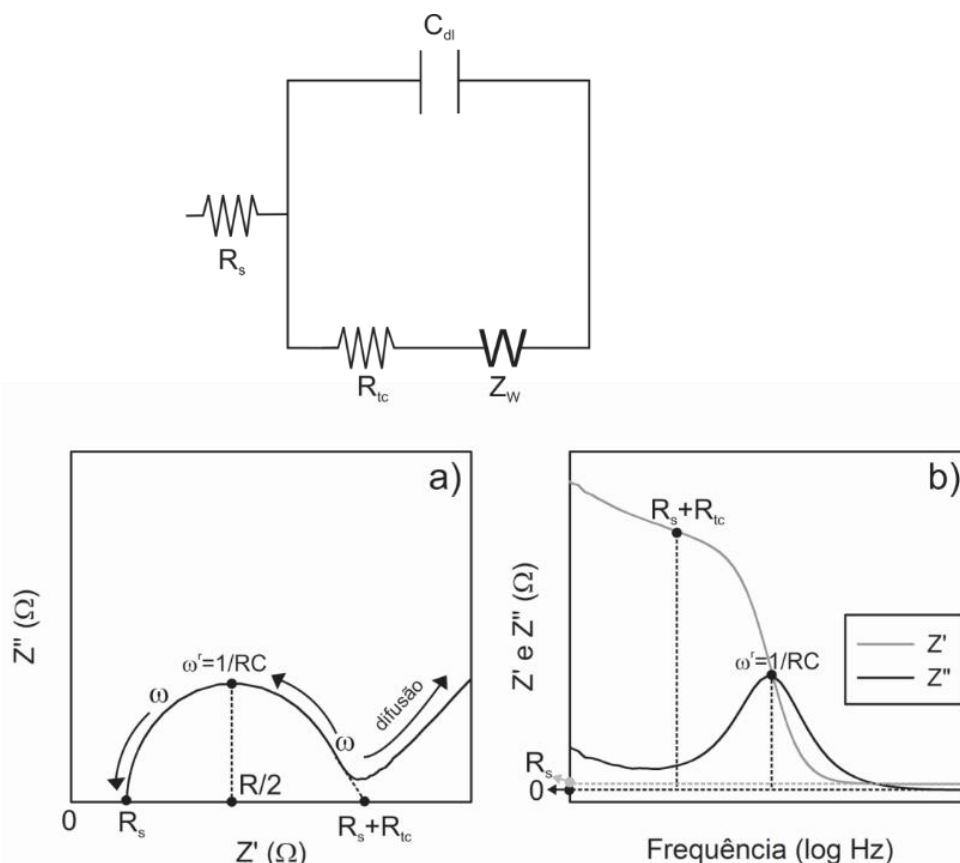


Figura 9. Um modelo de circuito equivalente (topo) representando analogamente o modelo de resposta de impedância obtida pelo gráfico a) de Nyquist (baixo), no qual estão representados duas resistências, sendo a primeira a resistência da solução eletrolítica e a segunda a resistência da transferência de carga (R_e e R_{tc} respectivamente) associados em série à impedância de Warburg (Z_w) e em paralelo com a capacitância da dupla-camada (C_{dl}).^x Em b) está o diagrama de Bode representando os valores de impedância real e imaginária em função do log da frequência, nesse gráfico é possível também extrair os valores de resistência e capacitância do sistema.

Dessa maneira se pode relacionar cada componente com as propriedades físicas e químicas que melhor representam a resposta do sistema eletroquímico em questão e atribuir valores a cada um desses componentes. Além desse tipo de representação, as respostas de impedância podem ser interpretadas por meio de gráficos conhecidos como Bode e Nyquist (Figura 9), que são maneiras de representar as respostas de impedância em função da frequência aplicada ou da impedância imaginária em função da impedância real, respectivamente.

A impedância tem ampla utilidade nas mais diversas áreas de pesquisa, em termos de aplicações práticas, somando as já citadas no primeiro parágrafo desta seção, ela ainda possibilita a investigação de biomoléculas, por exemplo, o DNA viabilizando o entendimento de suas características de permeabilidade e condutividade¹²⁶. Outro ponto de bastante interesse

^x Baseado em de Carvalho, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. *Electrochemical impedance spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes*. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, Jul-Aug 2006. Também baseado na figura 4.5.24 de MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*. In: (Ed.). *Impedance Spectroscopy*

e frequente investigação é o estudo do efeito de bloqueio proporcionado pelas monocamadas automontadas, que pode ser feito por tióis com efeitos bloqueadores em meio a soluções eletroativas^{53; 117; 127; 128; 129}. Estudar tal efeito de bloqueio pode ser feito de forma ainda mais aprofundada investigando, por exemplo, a constante dielétrica das SAMs, a partir dos valores de capacitância obtidos pelos de valores de EIE¹²⁹.

Um último ponto que é de grande utilidade para investigar as SAMs é a sua aplicabilidade na quantificação de k , sobre isso, vale ressaltar o trabalho publicado por Creager e Wooster que demonstra uma fórmula matemática de encontrar o valor de k a partir de dados de EIE, utilizando valores de resistência e capacitância, esse assunto será abordado nas seções posteriores¹⁰⁵.

3.1.3. Espectroscopia de capacitância eletroquímica (ECE)

A abordagem em espectroscopia de capacitância foi a principal ferramenta utilizada nesse trabalho na obtenção dos dados experimentais. Conceitualmente essa técnica desenvolve o princípio da eletroquímica básica que analisa o sinal elétrico em termos de capacitância (a partir da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica). Isso se procede experimentalmente pela obtenção de dados em impedância no potencial formal (ou meia onda) em uma faixa de frequências, a partir desse ponto é possível converter os dados de impedância complexa à capacitância complexa por meio da relação matemática $C^*(\omega) = 1/j\omega Z^*(\omega)$ (válido para condição em que o espectro de frequências varrido vai até 1,0 MHz e o excesso de eletrólito de suporte elimina as contribuições indutivas no sistema), nas quais C^* e Z^* são a capacitância e impedância totais respectivamente, enquanto j e ω são o elemento imaginário ($j = \sqrt{-1}$) e a frequência angular ($\omega = 2\pi f$)^{xi}.

Em notação mais usual da área de física, a impedância total Z^* é estabelecida pela equação $Z^* = R + jX$, nos quais R é a resistência elétrica e X é a reatância. Em quaisquer sistemas a reatância X é uma somatória de dois outros termos, $X = X_L + X_C$, que são a reatância indutiva e capacitiva respectivamente. No entanto, em análises eletroquímicas realizadas em frequências de até 1,0 MHz a indutância no sistema pode ser negligenciada. Isso implica que a impedância final pode ser expressa em termos de resistência e reatância capacitiva ($X_C = 1/\omega C$).

^{xi} Os detalhes dessa abordagem em capacitância, já consolidada na literatura, encontram-se expressas de forma mais completa nos artigos fundamentais para o método descritos pelo Prof. Paulo R. Bueno^{84; 85}.

Deste modo, estabelecendo a relação de impedância $Z^* = Z' + jZ''$ (impedância real e imaginária), é possível afirmar que a componente imaginária na impedância se relaciona diretamente à reatância capacitiva do sistema enquanto que a parte real da impedância relaciona-se com a perda ou resistência elétrica, ou de forma similar a capacitância complexa está associada em sua componente real com a parte imaginária da impedância e a componente capacitiva imaginária com a real da impedância, da seguinte maneira:

$$C'(\omega) = \frac{-Z''}{\omega|Z^*|^2} \quad (31)$$

$$C''(\omega) = \frac{Z'}{\omega|Z^*|^2} \quad (32)$$

Essa abordagem em capacitância tem sido usada por nosso grupo em diversas plataformas como, por exemplo, no sensoriamento de espécies orgânicas visando a aplicação em diagnósticos clínicos de alta sensibilidade, e também em estudos fundamentais de transferência de elétrons.^{1; 14; 15; 54; 130} A ECE apresenta grande vantagem na abordagem eletroquímica para o estudo de sistemas moleculares mesoscópicos, pois permite analisar inúmeros parâmetros físico-químicos relacionados à cinética e a termodinâmica associada a transferência de carga (maior detalhamento da análise em capacitância estão referenciadas).^{84; 85; 99; 100}

Em um ambiente eletroquímico onde um eletrodo está funcionalizado com SAMs redox (do tipo da Figura 7b) dois tipos de processos podem ocorrer. Um deles está associado à transferência de carga, isto é, dada a aplicação de uma diferença de potencial elétrico sobre o eletrodo, uma corrente elétrica é produzida e atravessa a fronteira interfacial Au/Fc . Em termos simples há troca de elétrons (oxidação ou redução) entre as partes, deste modo, sendo essa reação conhecidamente governada pelos princípios da lei de Faraday (ou seja, a velocidade de consumo de reagentes em uma reação química causada pelo fluxo de corrente é proporcional à quantidade de eletricidade que atravessa o sistema), esses processos são designados como faradaicos²¹.

Por outro lado, nem sempre ocorre reação redox devido a aplicação de diferença de potencial elétrico. Em algumas situações a imposição de certa faixa de potencial (potencial não-redox) é termodinâmica e cineticamente desfavorável para a realização da troca de carga, e portanto não há transferência de elétrons, entretanto ainda são ativos alguns fenômenos, como

por exemplo, de polarização, adsorção e dessorção iônica superficiais, uma vez que não há transferência de elétrons nesse tipo de processo, então são chamados de não-faradaicos (ou não-redox)²¹.

Um esclarecimento mais profundo sobre a natureza das reações interfaciais se faz necessário para uma discussão mais completa. Essa discussão se inicia com a definição dos processos não-faradaicos e em seguida o efeito causado pela modificação da superfície metálica a partir da funcionalização por filmes orgânicos, posteriormente serão incluídos nessa discussão o entendimento do fluxo de carga a partir de elementos eletroativos ancorados a esses filmes.

Para uma análise completa da dinâmica eletroquímica/eletrostática da região interfacial metal/solução é preciso que se considere primeiramente a estrutura composicional dessa interface. Uma superfície metálica é composta por uma gama de cargas positivas e negativas, se o metal é polarizado (pela imposição de um potencial elétrico, por exemplo), então se promove um excesso ou déficit de elétrons na superfície do metal. Quando se polariza o metal (em uma interface eletrodo/solução), a parte da solução/iônica de contato responde orientando as partículas (íons que compõe essa solução) sobre a superfície metálica com cargas/íons de natureza oposta. A primeira linha de elementos que respondem a polarização superficial são os dipolos da água (Figura 10a), que formam uma camada de hidratação/solvatação sobre a superfície metálica. O excesso ou déficit de elétrons na superfície do metal produz uma orientação preferencial nos dipolos de água, organizando/orientando esses dipolos conforme a natureza da polaridade superficial metálica¹³¹.

Após a camada de hidratação dipolar da água, uma segunda camada fica adsorvida à superfície do metal. Essa é formada por íons de solvatação especificamente adsorvidos, sendo que as duas camadas, de dipolos de água e íons de solvatação formam o que se conhece, historicamente, de plano interno e plano externo de Helmholtz (Figura 10a) respectivamente (IHP do inglês *inner Helmholtz plane* e OHP de *outher Helmholtz plane*)¹³¹.

Um modelo teórico amplamente aceito para definir a dinâmica eletrostática interfacial eletrodo/solução é o modelo capacitor de placas paralelas de Helmholtz-Perrin. Esse modelo considera os planos interno e externo de Helmholtz como uma placa, mais interna, de um capacitor hipotético formado sobre a superfície do metal, enquanto que uma terceira camada de íons fracamente adsorvidas, denominada de camada difusa, formaria o que seria uma segunda placa, originando uma configuração conhecida como dupla-camada elétrica (*dl*).

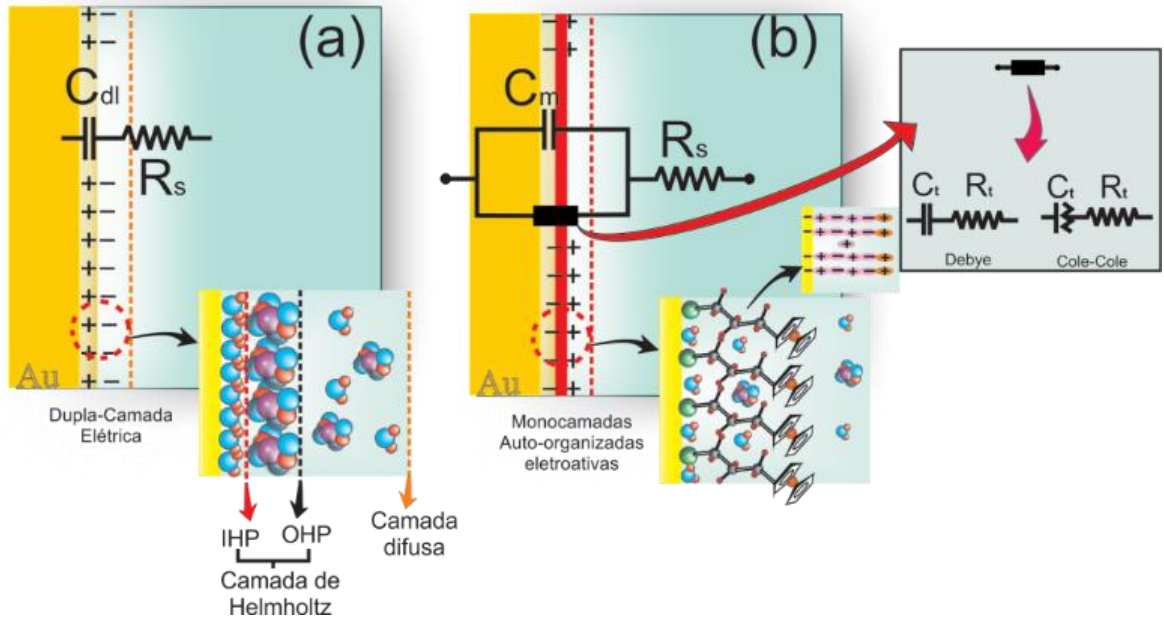


Figura 10. (a) Uma ilustração clássica da dupla camada capacitiva (C_{dl}) em uma superfície metálica de Au positivamente polarizada. (b) Uma inserção de uma camada isolante (o efeito redox do ferroceno será considerado posteriormente) com fatores dielétricos perturbam C_{dl} , originando C_m . O ingresso de íons na monocamada pode ser modelado como uma constante de tempo de relaxação ($\tau_t = R_t C_t$). Para uma resposta de relaxação ideal, a impedância pode ser modelada segundo o circuito de Debye, enquanto que para a abordagem de Cole-Cole a condição do circuito admite um ambiente mais realístico. É importante destacar que a figura ilustra apenas a condição das atividades decorrentes do processo não-faradaico interfacial.

Resumidamente as camadas que compõem a dupla-camada elétrica são formadas por uma mais interna e próxima à superfície, conhecida como camada de Helmholtz (formada por dipolos de água e íons especificamente adsorvidos à superfície, as camadas IHP e OHP), enquanto que a segunda, formada por íons não adsorvidos é denominada camada difusa, mais externa e distante à superfície que a primeira (Figura 10a). A dupla-camada elétrica pode assim ser interpretada de forma análoga a formação de um capacitor de placas paralelas (C_{dl}), sendo esse a combinação de dois capacitores em série das camadas interna (C_H) e externa (C_D), matematicamente essa representação é escrita como:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (33)$$

Sendo C_{dl} uma capacitância formada pela diferença entre as tensões superficiais de cada fase e a área de contato formada, isso ficou definido pela teoria de Helmholtz-Perrin como¹³¹.

$$C_{dl} = \frac{\epsilon \epsilon^0 A}{d} \quad (34)$$

Na qual, ε é a permissividade do material/solução de contato, ε^0 a permissividade no vácuo ($\sim 8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$), A é a área de contato (a área da superfície metálica) e d a espessura/comprimento das camadas (a distância entre a base do eletrodo e o fim da camada difusa)¹³¹.

Considerando agora de uma análise da modificação superficial do metal e da aplicação de uma janela de potencial não-faradaica, se sabe que a funcionalização/adsorção de uma camada orgânica (tratadas aqui como monocamadas auto-organizadas) sobre a superfície metálica provoca uma perturbação do equilíbrio da configuração interfacial eletroquímica, alterando assim a capacitância da dupla-camada elétrica. Góes e co-autores⁸⁵ descrevem essa perturbação como uma nova combinação em série de capacitâncias, incluindo agora aquela componente devido à formação do filme:

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_{dl}} + \frac{1}{C_b} \quad (35)$$

Nesse caso, C_b representa uma capacitância formada pelo filme sem o ingresso dos íons (isto é, uma capacitância pura da monocamada), enquanto C_m é a capacitância resultante da nova configuração interfacial considerando os efeitos do filme e da dl . O ingresso de íons (permeando as monocamadas) é considerado de forma distinta nessa análise, uma vez que este representa uma polarização dinâmica dos constituintes iônicos, isto é, há a formação de um dipolo induzido inerente a uma distribuição de cargas não homogênea (principalmente devido a fatores como viscosidade, orientação das monocamadas e do campo aplicado) àquela região. Em termos eletroquímicos esse fenômeno de relaxação iônica se traduz como uma combinação em série de uma resistência e capacitância ($R_t C_t$) que podem ser interpretadas segundo a perspectiva ideal (Debye) ou uma mais realística e não-ideal (Cole-Cole). Nesse último caso usa-se um elemento constante de fase no lugar dos elementos tradicionais (Figura 10b).⁸⁵ A representação matemática em termos de capacitância complexa em função da frequência ao modelo de relaxação descrito é representada como:

$$C^*(\omega) = C_m + \frac{C_t - C_m}{1 + (j\omega\tau_t)^{1-\alpha}} \quad (36)$$

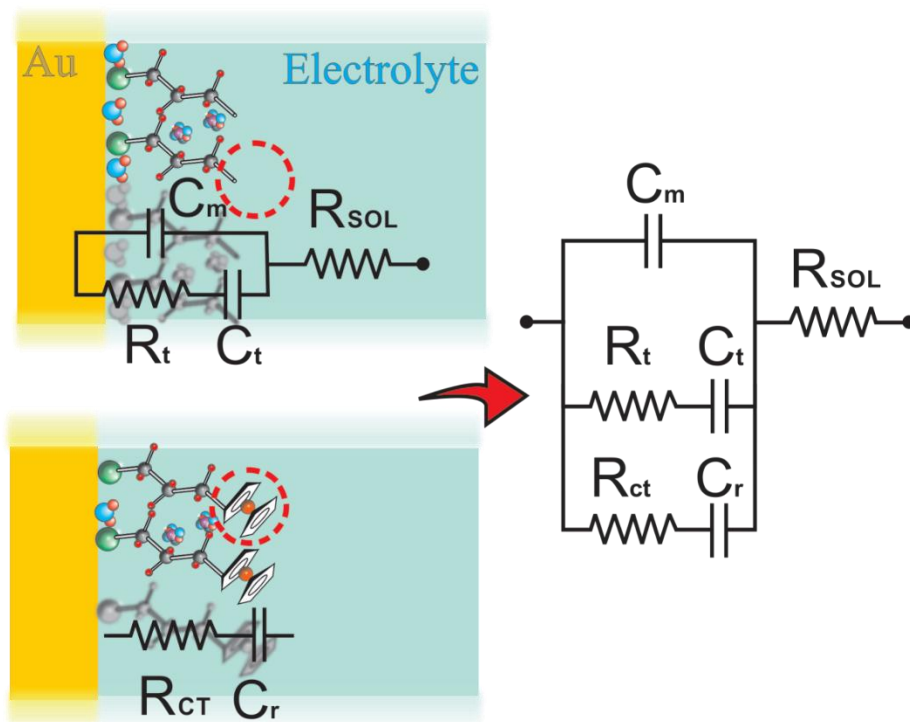
Nos quais $j = \sqrt{-1}$, $\tau_t = R_t C_t$ e $\alpha = 0$ para uma aproximação ideal (Debye). Note que a descrição dos fenômenos que respondem aos potenciais não-redox podem ser apresentados como uma combinação em paralelo do que descrevemos como capacitância da monocamada

C_m e do termo de relaxação iônica τ_t , um circuito equivalente exibido na figura 10b sintetiza as definições apresentadas até aqui.

A descrição do efeito faradaico presente nas superfícies funcionalizadas por SAMs-redox levam em conta primeiramente a natureza mesoscópica da interação existente. Isso ocorre uma vez que a formação de um filme redox sobre a superfície de um eletrodo metálico permite a comunicação de um elemento condutor de dimensões macroscópicas (eletrodo) a outro condutor nanoscópico (ferroceno) ligados através de uma ponte molecular por uma distância de poucos nanômetros (a inserção na Figura 10b e a figura 11 trazem uma ilustração do enunciado). Em outras palavras, há uma mistura entre os fenômenos físicos envolvidos (mesoscopia) nas reações químicas entre ambos os compostos nas suas devidas dimensões.

O raciocínio anterior permite considerar uma aproximação da formação das SAMs-redox a de um capacitor mesoscópico/molecular (uma placa metálica paralela a uma camada molecular de ferrocenos, vide Figura 11). Esse fenômeno foi visualizado por Buttiker⁹⁷ que descreve tal efeito com o que ele chama de capacitância eletroquímica (ou capacitância redox – C_r). Em seu estudo, Buttiker considera uma superfície metálica adsorvida de uma molécula que contém em sua extremidade oposta um outro elemento redox, de modo a formar um capacitor de dimensão molecular.

Essa descrição descrita por Buttiker se assemelha ao que é feito pela funcionalização de Au com monocamadas de ferroceniltióis ($Au/SAM/Fc$) em que um elemento metálico redox (por exemplo, ferroceno - Fc) está adsorvido através de moléculas tioladas à superfície do Au (Figura 10b). Isso permite com que a aplicação de um potencial elétrico gere uma corrente que pode ser acumulada a partir desse capacitor molecular. Esse carregamento molecular está intrinsicamente relacionado com a comunicação eletrônica entre os níveis de energia de ambos os condutores (Au e o Fc). Deste modo, Buttiker correlaciona C_r com o acoplamento entre a densidade de estados (DOS) do metal/eletrodo (de magnitude infinita) e a DOS formada pelas entidades redox ancoradas (a Figura 11 ilustra esse ambiente molecular)⁹⁷.



11. Representação esquemática de um modelo de circuito equivalente proposto para descrever o efeito de uma monocamada auto-organizada eletroativa adsorvida sobre a superfície de uma placa de Au. Os componentes do circuito representam os elementos eletrostáticos C_m , C_t como as capacitâncias da monocamada e do efeito iônico, R_s e R_t como as resistências da solução e da polarização iônica, além dos efeitos correspondentes aos elementos faradaicos C_r e R_{ct} capacitância redox e resistência à transferência de carga.

Assim, considerando uma condição eletroquímica de perturbação energética em sistemas auto-organizados eletroativos, pode-se inferir que a redistribuição dos elétrons entre o eletrodo (reservatório eletrônico) e os elementos redox (reservatório quântico) é governada, logicamente, pelo potencial elétrico aplicado. Porém, dada a natureza mesoscópica desse sistema capacitor molecular, a interpretação física para o problema desvia da abordagem clássica, já que a perturbação energética imposta às sondas redox ancoradas devem ser relacionadas com a energia do potencial químico dos elétrons¹⁰⁰. Sendo assim, pode-se representar a capacidade eletroquímica C_r como uma combinação em série dessas duas contribuições capacitivas, uma devido ao processo de carregamento eletrostático (C_e) pertinentes a perturbação no eletrodo e outra devido a componente quantizada (C_q) relacionadas à perturbação das moléculas redox adsorvidas, assim:

$$\frac{1}{C_r} = \frac{1}{C_e} + \frac{1}{C_q} \quad (37)$$

A natureza dessa capacidade redox, segundo Buttiker⁹⁷, compreende dois aspectos relacionados a capacitância geométrica/eletrostática e a um aporte termodinâmico o qual é representado pela densidade de estados em cada uma das placas paralelas.

$$\frac{1}{C_r} = \frac{1}{C_e} + \frac{1}{e^2} \left(\frac{1}{g_l(E)} + \frac{1}{g_r(E)} \right) \quad (38)$$

Aqui, e^2 é a carga elementar e $g_l(E)$ é a densidade de estados no eletrodo (infinita) enquanto $g_r(E)$ a densidade de estados no elemento redox ancorado. No caso de um capacitor mesoscópico as diferenças entre as densidades de estados podem ser muito elevadas ($g_l(E) \gg g_r(E)$), o que nesse caso também remete a uma nulidade da capacitância eletrostática que é dependente de fatores geométricos^{xii}. Isso resulta em afirmar que a capacitância redox é uma função da densidade de estados do filme redox ($C_r \approx C_q = e^2 g_r(E)$) associada à capacidade quântica do sistema.

Estatisticamente a densidade de estados $g_r(E)$ pode ser interpretada como uma função de distribuição de N estados por nível de energia ($g_r(E) = dN/dE$) que se comporta segundo uma distribuição Gaussiana, como definida abaixo^{48; 84; 100}:

$$g_r(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(E_r - E)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (39)$$

Para σ representando o desvio padrão (consequentemente σ^2 é a variância) dos múltiplos estados energéticos possíveis, esses parâmetros quantificam o grau de dispersão energética em um sistema mesoscópico. Assim, essa distribuição de estados para um sistema energeticamente oscilante compreende a conexão entre as densidades de estado dos elementos redox ancorados e do eletrodo metálico, uma vez que ambos os sistemas representam dois condutores sólidos, então o formato dessa distribuição segundo uma função f , segue a estatística de ocupação de Fermi-Dirac:

$$f = F(E_r, \bar{\mu}) = \frac{1}{1 + \exp[(E_r - \bar{\mu})/k_B T]} \quad (40)$$

^{xii} A capacitância geométrica $C_e = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d}$ é dependente da geometria do capacitor formado. No caso de um capacitor mesoscópico a distância d entre as placas é extremamente pequena (da ordem de nanômetros), sendo assim o valor de $1/C_e \approx 0$ na equação (37).

Nas quais $\bar{\mu}$ é o potencial eletroquímico ($dE = -edV = d\bar{\mu}$) e E_r é o nível de energia redox (acessível no orbital redox), os outros termos tem seus significados usuais. Aqui f é uma função de $\bar{\mu}$ e E_r , isto é, o potencial dos centros redox controla a ocupação de acordo com o nível de energia por $\Delta G^0 = E_r - \bar{\mu}$. Para um nível de energia específico, o número de estados é $n(\bar{\mu}) = f g_r(\bar{\mu}) = f\Gamma$. Assim a capacitância redox será definida como:

$$C_r(\bar{\mu}) = \frac{dq}{dV} = \frac{edq}{edV} = \frac{e(edN_r)}{d\bar{\mu}} = \frac{e^2 dn}{d\bar{\mu}} = \frac{e^2 \Gamma df}{d\bar{\mu}} = \frac{e^2 \Gamma}{k_B T} f(1-f) \quad (41)$$

em que N_r é o número de centros orbitais moleculares ocupados e Γ é a cobertura superficial molecular da camada eletroativa. Para a equação (52) pode-se notar que C_r é máximo quando $f = 1/2$ e deste modo $f(1-f) = 1/4$, em $f = 1/2$ o potencial elétrico é o potencial formal (potencial redox ou de meia onda [$E_{1/2}$]).

Finalmente, uma vez que o ambiente quântico das SAMs-redox remete a ocupação dos estados de energias redox, descritos por uma distribuição desses estados (ou densidade de estados) $g_r(\bar{\mu})$, então a capacitância redox obtida é na verdade uma função da integralidade dos estados energéticos disponíveis.

$$C_r(\bar{\mu}) = \frac{e^2 dN_r}{d\bar{\mu}} = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} g_r(\bar{\mu}) \frac{df}{d\bar{\mu}} d\bar{\mu} = \frac{e^2}{k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} g_r(\bar{\mu}) f(1-f) d\bar{\mu} \quad (42)$$

Desta forma, e segundo o conjunto de equações entre (37) a (42) a capacitância redox pode ser diretamente associada à densidade de estados molecular dos filmes eletroativos. Obviamente, essa capacitância pode ser acessada segundo a abordagem ECE (espectroscopia de capacitância eletroquímica), como abordado na introdução o valor de capacitância real fornece diretamente os valores de capacitância redox do sistema (Figura 20a).

Capítulo 4

Materiais e métodos

4. Experimental

Os procedimentos experimentais utilizados nesta tese foram adotados com intuito de realizar a funcionalização de eletrodos de ouro por dois protocolos diferentes. Antes da funcionalização das superfícies, no entanto, os eletrodos de ouro passaram por um tratamento de limpeza e espelhamento das superfícies metálicas eletródicas, visando uma funcionalização adequada dos adsorbatos que formam o filme auto-organizado sobre o Au. As seções posteriores (subitens da seção 4) descrevem em ordem sequencial dos procedimentos adotados para a realização do pré-tratamento do Au e sua importância, da funcionalização e formação dos filmes auto-organizados e da caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados.

4.1. Reagentes

A tabela a seguir detalha a lista dos reagentes utilizados para os procedimentos experimentais, bem como sua procedência comercial.

Tabela 1. Lista de reagentes utilizados no tratamento e funcionalização dos eletrodos de ouro.

Substância/Fórmula	Procedência comercial	Pureza	Abreviação
Acetonitrila	Sigma e Panreac	99,9% (grau HPLC)	
Ácido 2-amino-3-mercaptopropiônico ou Cisteína	Sigma	95%	C _{4cys}
Ácido 3-carboxílico-6-mercaptopiridina	Sigma	90%	C _{6ac}
Ácido Sulfúrico	Qhemis	95-98%	

Álcool etílico ou etanol	Sigma	Puro (grau de biologia molecular)	
Alumina (Al_2O_3) – Granulometrias 1, 0 μm, 0, 3 μm e 0, 05 μm	Buehler	90%	
N, N'-Diisopropilcarbodiimida	Merck	98%	DIC
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Sigma	98%	
1-Hidroxibenzotriazol hidratado	AAPPTec		HOBt H ₂ O
Perclorato de sódio (NaClO₄)	Sigma	98%	
Bis(2,2'-bipiridina)-(5-Aminofenantrolina)rutênio bis(hexafluorofosfato)	Sigma		Ru(bpy)
4-mercapto-1-butanol	Sigma	95%	C ₄
6-mercapto-1-hexanol	Sigma	97%	C ₆
11-(ferrocenil)-undecanotiol	Sigma	95%	11fc

Fonte: Autor

Para todas as soluções aquosas utilizou-se água ultra-pura com resistividade 18,2 $M\Omega\ cm$ a 25°C (Milli-Q) obtida dos equipamentos de purificação *Simplicity UV System* e *Direct Q-3* da empresa Merck Millipore.

4.2. Equipamentos e materiais

Nas etapas de polimento e limpeza (pré-tratamento da superfície dos eletrodos) foram utilizados um equipamento de micro-retífica Dremel® 300 adaptado para polimento de eletrodos da empresa Dremel Work Station. Para limpeza das sujidades fisisorvidas sobre os eletrodos foi utilizado um sistema de limpeza por ultrassom Limp Sonic da empresa LimpSonic. Foram utilizados também micropads de algodão para polimento de superfícies.

As análises eletroquímicas foram realizadas em um aparelho potenciostato (PGSTAT302N) com módulo FRA2.V10 integrado, o software NOVA 1.11 foi o programa utilizada com interface de reconhecimento de dados nas medições. Uma configuração de 3

eletrodos consistindo em 1 eletrodo trabalho de ouro policristalino de disco rotativo de 2,0 mm (Metrohm), um eletrodo de chapa de platina em dimensões 1,0 cm x 1,0 cm (eletrodo auxiliar) e um eletrodo de referência de Ag|AgCl (KCl saturado) foram dispostos em uma célula eletroquímica de vidro (25,0 ml) para a realização das medições eletroquímicas.

Para as análises com variação de temperatura foi utilizado um equipamento de banho ultratermostático com rampas e patamare Q-214S2 da empresa Quimis. Foram ainda utilizadas células de vidro de 25,0 ml do tipo camisa-dupla (fabricada sob medida pela oficina de vidros da UFSCar), pelas quais é possível controlar a temperatura ambiente pela passagem de líquido através da camisa externa da célula.

4.3. Pré-tratamento das superfícies de Au

Importante salientar neste tópico que os reagentes, materiais e equipamentos listados anteriormente foram escolhidos devido a uma validação analítica obtida por seguidas tentativas experimentais com outros procedimentos de pré-tratamento. Em resumo, a limpeza e o polimento da superfície de eletrodos de ouro adotadas aqui, a partir de um árduo trabalho de padronização do pré-tratamento dessas superfícies, possibilitaram uma melhor resposta na funcionalização por monocamadas auto-organizadas. O resultado final de nossas observações e estudos (sobre a padronização dos métodos de limpeza e pré-tratamento das superfícies de ouro modificadas) foram parcialmente publicadas na referência citada¹³². Além disso, os passos seguidos na obtenção de uma superfície modificada de qualidade, visando a reprodutibilidade e repetitividade de testes eletroquímicos em superfícies de Au modificadas por alcanotióis, serão descritos em maiores detalhes ao longo dessa seção.

O pré-tratamento das superfícies dos eletrodos de ouro consiste em 2 etapas, uma de polimento mecânico das superfícies de metal e outra de limpeza eletroquímica do ouro. O polimento dos eletrodos de ouro é uma etapa que visa diminuir a rugosidade da área eletroquimicamente ativa dos eletrodos.

4.3.1. A importância do controle da rugosidade da área eletroquimicamente ativa

O controle eficiente da rugosidade superficial do Au é um dos parâmetros fundamentais na formação de filmes auto-organizados por alcanotiolatos formados sobre Au¹³³. Alguns estudos^{132; 133; 134; 135} demonstraram que uma superfície de Au teoricamente lisa ou plana permite que as moléculas formadoras de filmes auto-organizados de alcanotióis se alinhem de forma

regular, formando padrões moleculares bem organizados e consequentemente um filme homogêneo. Já no caso contrário, em uma superfície com muitas imperfeições, há a formação de buracos/defeitos (*pinholes*) no filme, esse fator é uma problemática para potenciais aplicações oferecidas pelas monocamadas auto-organizadas^{62; 71; 133}.

O aumento da rugosidade superficial do substrato na formação estrutural das SAMs prejudica a qualidade do empacotamento do filme auto-organizado^{71; 132; 133; 135}. Isso ocorre, pois, uma superfície imperfeita dificulta a ligação dos átomos de enxofre a distâncias regulares entre si, enfraquecendo as forças de atração eletrostáticas (Wan-Der-Walls) entre as cadeias carbônicas e promovendo uma maior separação das moléculas que compõe o filme^{62; 71}. Uma vez que o empacotamento do filme é dependente da coesão entre forças de atração eletrostáticas laterais estruturais das moléculas tiol, então, sobre uma superfície mais rugosa, o empacotamento final do filme fica prejudicado⁷¹.

Um empacotamento ideal (considerando uma superfície perfeitamente plana e livre de outros defeitos estéricos) pode ser calculado teoricamente como contendo $4,5 \times 10^{14}$ moléculas/cm² considerando uma estrutura de organização cristalográfica hexagonal do tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, com uma área por molécula estimada em 21,4 Å² e uma distância entre os enxofres ligantes de 4,97 Å (Figura 12. *Estrutura das monocamadas auto-organizadas sobre Au. (a) perfil do arranjo para formação de um filme ideal sobre uma superfície plana. (b) demonstração da formação das SAMs sobre uma superfície com maior rugosidade e outra superfície plana. Figuras inspiradas pelos trabalhos citados*^{62; 71; 132}. Fonte: Autor.)^{62; 71}.

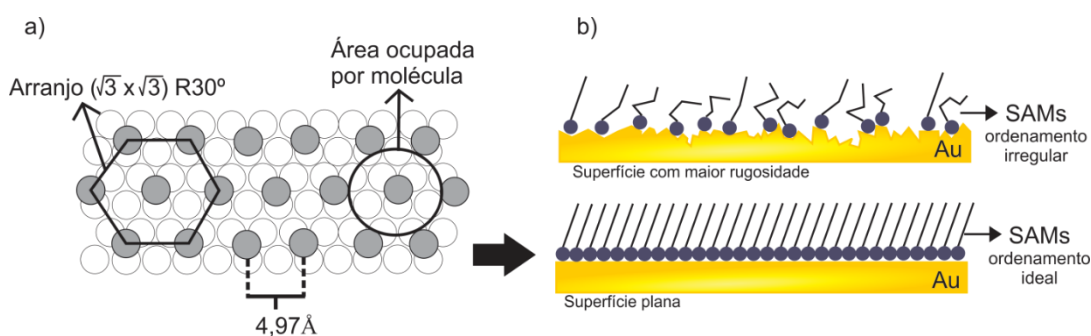


Figura 12. Estrutura das monocamadas auto-organizadas sobre Au. (a) perfil do arranjo para formação de um filme ideal sobre uma superfície plana. (b) demonstração da formação das SAMs sobre uma superfície com maior rugosidade e outra superfície plana. Figuras inspiradas pelos trabalhos citados^{62; 71; 132}. Fonte: Autor.

Um dos principais problemas causados pela formação de *pinholes* é a influência na taxa de transferência de elétrons em eletrodos modificados com alcanotióis. Creager, por exemplo, relata maior passagem de corrente elétrica (medida por voltametria cíclica) através de filmes de dodecanotiol quando estes são formados sobre uma superfície de Au com maior rugosidade

superficial (medidos em soluções contendo espécies dissolvidas de [hidroximetil]ferroceno)¹³³; o que também foi verificado em estudos similares reproduzidos por Guo e colaboradores.¹³⁴, Uehara e colaboradores¹³⁵ e também em nossas próprias observações experimentais¹³².

A influência da rugosidade superficial foi atestada em um trabalho publicado por nós em 2014¹³², no qual foram realizadas análises de voltametria cíclica sobre um filme de alcanotiol de 12 carbonos (dodecanotiol) sobre ouro em três tipos de rugosidade superficial. Foi possível verificar a variação do grau de impedimento do sinal eletroquímico para os filmes formados em superfícies com maior e menor imperfeição e medidos contra uma solução de ferri-ferro (Figura 13).

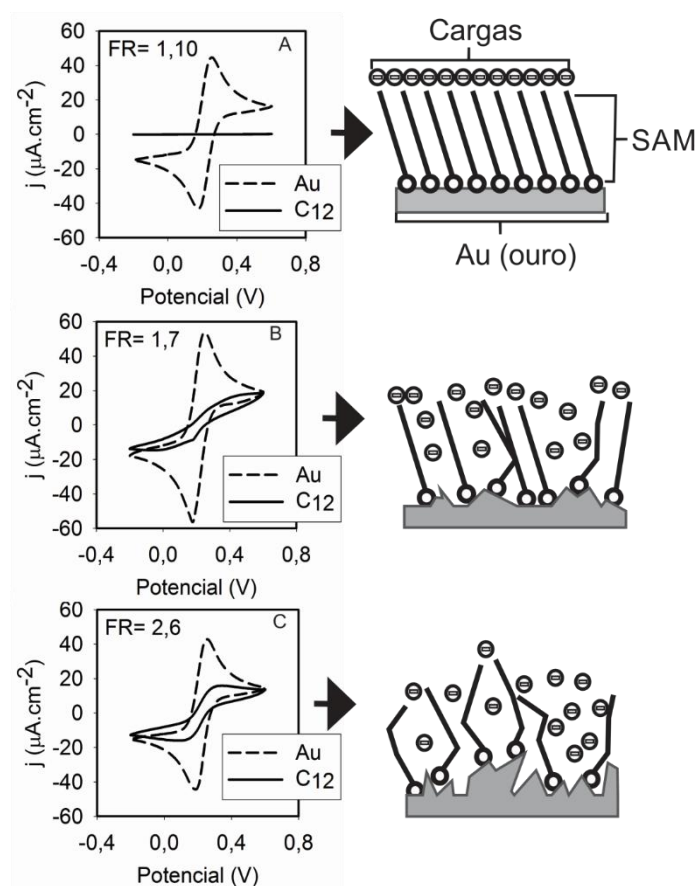


Figura 13. Efeito da rugosidade superficial de eletrodos de Au na formação de SAMs formadas por moléculas de dodecanotiol. Os valores de FR representam o fator de reprodutibilidade da área ativa, que são calculados segundo a razão entre a área eletroquimicamente ativa e a área geométrica da superfície ($FR = A_{e\alpha}/A_g$). Fonte da figura vide referência¹³².

Foram testadas, em três tipos de rugosidade superficial diferentes, a formação de filmes auto-organizados de dodecanotiol sobre Au via análises de voltametria cíclica (Figura 13). Constatou-se que quanto maior era a rugosidade do substrato, maior era a passagem de corrente através das SAMs (Figuras Figura 13B e Figura 13C), enquanto que para uma rugosidade considerada muito boa o poder de bloqueio das SAMs aumentava consideravelmente (Figura

13A). Conclui-se assim que a influência da rugosidade superficial está diretamente relacionada com uma melhor organização e empacotamento dos filmes auto-organizados e, por sua vez, isso influencia a resposta eletroquímica final em eletrodos modificados. Observou-se também que para rugosidades menores uma maior reprodutibilidade e repetitividade das análises eletroquímicas foi possível, assim a confiabilidade das análises experimentais está diretamente vinculada, por sua vez, com um bom empacotamento final das SAMs.

4.3.2. O controle e o cálculo da área eletroquimicamente ativa do Au

Para realizar o efetivo controle da rugosidade superficial em eletrodos de ouro foram utilizados nesse trabalho duas etapas de pré-tratamento. A primeira delas consiste em polir os eletrodos utilizando um equipamento de micro-retífica adaptado. As superfícies dos eletrodos são assim submetidas a atrito físico com panos de polimento umedecidos com pastas de alumina. Os eletrodos são polidos em diferentes granulometrias das pastas de polimento, partindo das maiores para as menores partículas ($1,00\ \mu m > 0,30\ \mu m > 0,05\ \mu m$) e intercalando entre cada polimento banhos de ultrassom por 5 minutos em água Milli-Q.

Após o polimento mecânico, os eletrodos são lavados com água Milli-Q e submetidos a duas etapas de eletropolimento. A primeira dessas etapas é a dessorção redutiva, na qual os eletrodos são submetidos a ciclagem de potencial entre os valores de $-1,7\ V$ a $-0,7\ V$ em varreduras de $100\ mV\ s^{-1}$ por 400 ciclos (Figura 14a) com solução de NaOH $0,5\ mol\ L^{-1}$. A segunda etapa de eletropolimento é a limpeza eletroquímica com solução de $H_2SO_4\ 0,5\ mol\ L^{-1}$, na qual os eletrodos foram novamente submetidos a ciclagem de potencial entre os valores de $-0,2\ V$ a $1,5\ V$ em uma velocidade de varredura de $100\ mV\ s^{-1}$ por 50 ciclos (Figura 14b).

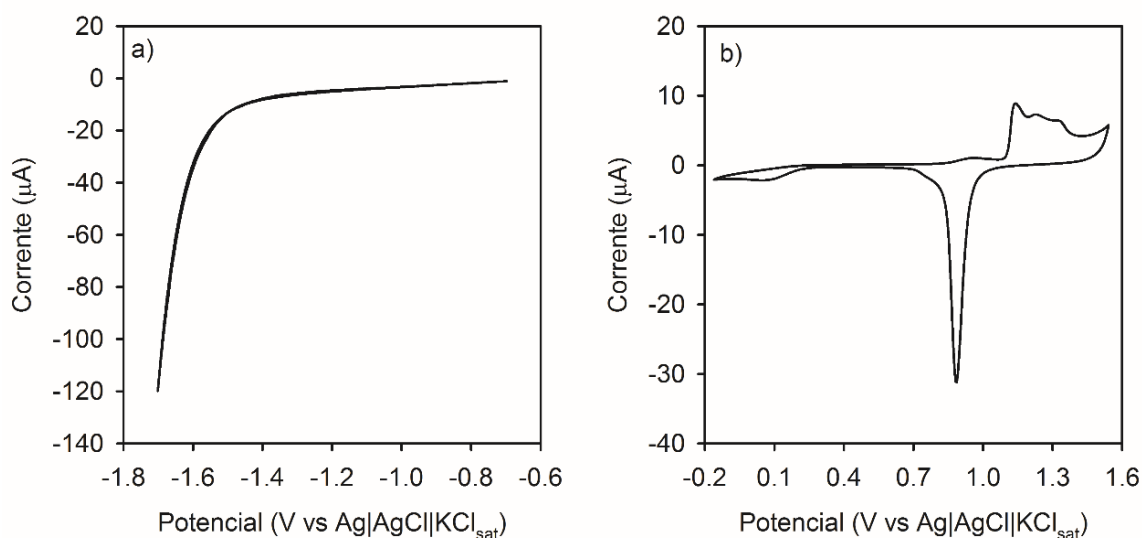


Figura 14. Etapas de eletropolimento dos eletrodos de ouro. Limpezas realizadas com voltametria cíclica. (a) Dessorção redutiva realizada em solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ e ciclada entre os valores de potencial elétrico -0,7 V a -1,7 V a v.v.= 100 mV s⁻¹ (velocidade de varredura) por 400 ciclos (mostrado apenas o último ciclo). (b) Limpeza eletroquímica realizada em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e ciclada entre os valores de potencial elétrico -0,2 V a 1,5 V com v.v.=100 mV s⁻¹ por 50 ciclos (mostrado apenas o último ciclo).

A etapa de dessorção redutiva visa remover quaisquer traços de adsorbatos (p.ex. resíduos de tióis) aderidos à superfície metálica^{136; 137; 138; 139}, essa etapa tem sido usada em conjunto ou em substituição da utilização da solução piranha (H₂O₂+H₂SO₄), no caso deste trabalho esta etapa foi usada substituindo a limpeza com piranha, pois o material de revestimento dos eletrodos (PEEK) não é resistente a corrosão por esse tipo de solução. A limpeza eletroquímica com ácido sulfúrico é uma etapa de pré-tratamento das mais comuns na área de eletroquímica^{137; 138; 140} e visa a redução dos filmes de óxido formados sobre a superfície metálica, além disso esta etapa é fundamental para a estimativa da área eletroquimicamente ativa.

Estimar a área eletroquimicamente ativa da superfície do eletrodo de Au pode ser feito através dos voltamogramas de limpeza eletroquímica. A voltametria cíclica é uma técnica *in-situ* cuja metodologia de utilização é simples e pela qual se pode avaliar o processo de adsorção do oxigênio sobre o ouro e, a partir daí, calcular a área superfície eletroquimicamente ativa. O método envolve a quimissorção de oxigênio na superfície de ouro em uma varredura de potencial anódico. A cobertura de óxido é dependente da orientação cristalográfica, limite de potencial anódico e tempo anodização, mas essas variáveis são, geralmente, assumidas como reproduzíveis se o mesmo procedimento é utilizado sob as mesmas condições experimentais¹⁴¹. A quantidade de óxido formada na superfície pode ser medida por meio da integração do pico

de redução do ouro (região hachurada na ampliação inferior da Figura 15). A grande precisão da técnica na mensuração da área superficial real se deve justamente ao fato de que a quantidade de entidades que se adsorvem na superfície do metal pode ser medida e, além disso, essas entidades (no caso, o oxigênio) são de dimensões atômicas, o que aumenta a precisão de forma a equiparar-se a área eletroquimicamente ativa ao que é denominado de área real absoluta.

A Figura 15 abaixo mostra a curva de VC do processo de limpeza eletroquímica do eletrodo de Au. No voltamograma da Figura 15, pode ser observado que o gás O_2 absorvido na solução do ácido forma um filme de óxido monomolecular sobre a superfície do ouro quando é aplicada uma diferença de potencial superior a $1,0\text{ V}^{142}$, como é observado pela presença de picos anódicos pouco definidos ao redor de $1,2\text{ V}$.

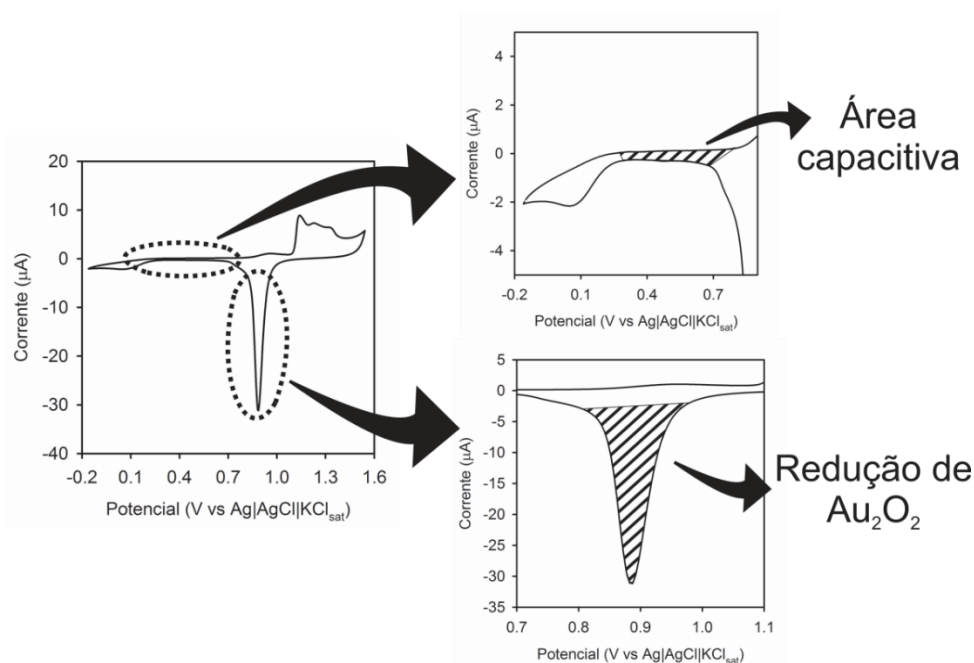


Figura 15. Estimativa da área eletroquimicamente ativa a partir do voltamograma de limpeza eletroquímica em H_2SO_4 . O pico anódica de redução do óxido formado na superfície é integrado e seu valor de carga é estimado, o valor da área capacitiva é estimado de forma equivalente. Fonte: Autor.

A remoção das espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do eletrodo de ouro é realizada pela varredura de potencial em direção a potenciais mais redutores. Dessa forma, o cálculo da área eletroquimicamente ativa da superfície - expresso pelo fator de rugosidade - é baseado no pressuposto de que uma monocamada de oxigênio adsorvida sobre o ouro possui uma razão de 1:1. Assim, o mínimo de corrente no pico de oxidação de ouro no voltamograma é considerado como uma indicação de que uma cobertura monomolecular é atingida¹⁴².

O valor exato da carga requerida para a redução da presente monocamada de óxido depende da composição dos planos cristalinos expostos do ouro. Como consequência, o pico da corrente catódica representa a remoção de uma monocamada de oxigênio da superfície do eletrodo e, com isso, a área superficial pode ser calculada (ou estimada) a partir da seguinte equação¹⁴³:

$$A_{ea} = \frac{n_a \cdot N_A}{d_{as}} \quad (43)$$

nas quais A_{ea} é a área eletroquimicamente ativa, n_a o número de mols de gás adsorvido, N_A a constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e d_{as} é a densidade atômica superficial do ouro. O valor de n_a representa a quantidade de gás adsorvido na superfície do metal e está diretamente relacionado com a quantidade de carga, o que nos leva a afirmar que $n_a = Q_m/F$, no qual Q_m representa a quantidade de carga calculada a partir da integração do pico da corrente catódica (pico de redução) (Figura 15) e F é a constante de Faraday ($96485,34 \text{ C mol}^{-1}$).

A relação N_A/F está relacionada com o processo de transferência de elétrons e podemos substituí-la pela componente carga elementar (e) na eq. (43). Desta forma, obtém-se:

$$A_{ea} = \frac{(Q_m \cdot N_A)}{F \cdot d_{as}} = \frac{Q_m}{e \cdot d_{as}} \quad (44)$$

Normalmente, a literatura trata o denominador $e \cdot d_{as}$ como uma “constante experimental” que está compreendida entre 390 a 480 $\mu\text{C cm}^{-2}$ para o ouro policristalino, esse valor pode oscilar devido à característica superficial do ouro^{142; 144}. Sendo assim, o próximo passo é calcular a carga Q_m , via a relação entre a corrente e o tempo:

$$Q = \int_{t_i}^{t_f} I dt \quad (45)$$

em que t_i e t_f expressam, respectivamente, o tempo onde se inicia e cessa a remoção do oxigênio na superfície do ouro, como mostrado na Figura 15, na região destacada (ampliação inferior hachurada). O potencial em um dado momento é expresso pelo potencial inicial (V_0) menos (no caso de uma varredura para valores mais negativos) o produto entre o tempo e a velocidade de varredura ($v = dV / dt$):

$$V = V_0 - vt \quad (46)$$

Ao isolar a variável tempo t em tempo inicial t_i e tempo final t_f tem-se as seguintes relações:

$$t_i = (V_0 - V_i)/v \quad (47)$$

e

$$t_f = (V_0 - V_f)/v \quad (48)$$

Utilizando a notação de diferencial:

$$dt = dV/v \quad (49)$$

Substituindo o diferencial dt na Equação 13 e considerando a velocidade de varredura constante, tem-se:

$$Q = \frac{1}{v} \int_{t_i}^{t_f} IdV \quad (50)$$

A contribuição capacitiva da corrente pode gerar erro no cálculo da área eletroquimicamente ativa, devido a uma pequena região de acúmulo de carga interfacial (zona da dupla camada capacitiva) relacionada à adsorção de hidrogênio ou outros contaminantes¹⁴³. Desta forma, deve-se integrar a região de corrente correspondente à resposta de dupla camada capacitiva e subtraí-la da Equação 50, obtendo-se finalmente:

$$Q_m = \left(\frac{1}{v} \int_{t_i}^{t_f} IdV \right) - Q_{dc} \quad (51)$$

Na qual Q_{dc} é o valor para a carga da dupla camada capacitiva. Essa região da dupla camada capacitiva está destacada no quadro inserido na Figura 15 ampliação superior. Levando em consideração a região do pico da corrente anódica (Figura 15) tem-se, ao integrá-la, um valor de área que é proporcional à Q_m , conforme salientado acima. No caso experimental utilizado (Figura 14) esse valor foi de $Q_m = 35 \mu C$. Tal valor representa a quantidade total de carga e ao substituir esse valor de Q_m na equação (51 e dividir pela constante de $400 \mu C cm^{-2}$ chega-se ao valor de área eletroquimicamente ativa, que nesse caso foi de $0,0448 cm^2$. O fator de rugosidade (f_r) se dá pela relação entre área eletroquimicamente ativa (A_{ea}) e a área geométrica (A_g), isto é, $f_r = A_{ea}/A_g$. Sendo assim, como $A_{ea} = 0,0448 cm^2$ e $A_g = 0,0314 cm^2$ (πR^2 em que o raio vale $0,1 cm$) tem-se que $f_r = 1,43$, o qual é considerado um

valor moderado de rugosidade. Segundo trabalho publicado na revista química nova¹³², o valor limite para uma boa rugosidade é de $f_r < 1,6$.

Em conclusão, o fator rugosidade é uma característica chave em eletrodos quimicamente modificados. O entendimento dessas características é fundamental na construção e/ou funcionalização de eletrodos de Au. A resposta que pode ser observada em um processo de reconhecimento interfacial (zona de contato) pode estar, entre outros fatores, diretamente relacionada aos fenômenos de oxidação e redução (picos no voltamograma) e bloqueio à transferência de carga. O último caso é determinado pela característica da monocamada de tiol sobre a superfície de ouro. Essa particularidade pode ser acompanhada pela variação da intensidade dos picos de corrente de oxidação/redução de uma espécie eletroativa (que diminuem com o aumento do bloqueio) em um voltamograma cíclico.

4.4. Preparação e funcionalização das superfícies por filmes auto-organizados

Após as etapas de pré-tratamento, os eletrodos de Au foram submetidos a funcionalização pelos filmes auto-organizados. Essa etapa será ainda subdividida em duas seções: abordagem 1 para a funcionalização do tiol 11fc e abordagem 2 para a imobilização do Ru(bpy) em 2 distintas funcionalizações.

Abordagem 1: Para a preparação das monocamadas auto-organizadas os eletrodos de ouro foram imersos, imediatamente após o procedimento de limpeza e pré-tratamento, em solução etanólica de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de 11fc durante 16 horas, em condição de temperatura e pressão ambientes. Essa metodologia já é um padrão utilizado pelo grupo para funcionalização de superfícies metálicas de ouro^{1; 54; 132; 145}. A retirada dos eletrodos da solução, após a incubação por 16 horas, é seguida de uma re-imersão em etanol absoluto durante 5-10 minutos, para a remoção de quaisquer moléculas não ligadas e que possam ser eluídas, o que é em seguida sucedido pelo preparo da célula e realização das análises eletroquímicas.

Abordagem 2: A segunda forma de funcionalização dos eletrodos teve como objetivo ancorar a molécula de Ru(bpy) sobre o Au. Para realizar a funcionalização foi necessário realizar uma modificação da molécula Ru(bpy) a partir de síntese orgânica. A síntese consistiu em acoplar uma molécula tiolada à molécula de Ru(bpy), para que essa última pudesse assim ser ancorada sobre o ouro. A escolha da molécula âncora (tiolada) seguiu o critério da utilização de duas espessuras distintas. Basicamente essa escolha se motivou pela presença de um anel

piridinico em uma das moléculas ancoradoras (C_{6ac}), tendo em vista uma conhecida propriedade de maior condutividade desses compostos com piridinas.

As espessuras escolhidas para as moléculas de ancoragem/tiol foram: I – 3-ácido carboxílico-6-mercaptopiridina (C_{6ac}) e II – 2-amino-3-mercaptopropiônico (Cisteína – C_{4cys}). Ambas as formas de ancoragem foram ainda funcionalizadas utilizando a técnica de espaçamento com cadeias mistas de tióis (estratégia de espaçadores é bastante difundida na área de auto-organização^{62; 71}), as quais no caso I a molécula espaçadora foi o C_6 e no caso II o C_4 .

4.4.1. Síntese e funcionalização dos compostos $Ru(bpy)+C_{6ac}$ e $Ru(bpy)+C_{4cys}$

Para realizar a funcionalização dos eletrodos de Au com as moléculas de $Ru(bpy)$ foi utilizada uma reação bioquímica comum em síntese de aminoácidos e peptídeos. Um dos motivos de interesse na escolha da molécula de $Ru(bpy)$ é o fato de que na composição de sua cadeia há um grupamento terminal amino (NH_2), esse grupamento é conhecido por realizar juntamente com moléculas ácidas ($COOH$) a ligação peptídica, isto é, basicamente para o acoplamento de $Ru(bpy)$ ao Au é necessário utilizar uma molécula intermediária ou transdutora que apresentasse em sua composição um grupo terminal ácido (para realizar acoplamento por ligação peptídica com o $Ru(bpy)$) e na extremidade oposta um grupamento tiolado (capaz de ligar-se ao Au através de ligação covalente). Segue que a reação planejada seguiria a seguinte ordem $Au + (SH - R - COOH) + NH_2 - Ru(bpy)$.

A partir desse ponto adotou-se um planejamento para que fossem realizadas duas análises, no qual o teste I. foi acoplado o $Ru(bpy)$ através da molécula de C_{6ac} , além de utilizado um espaçador C_6 ; e no teste II $Ru(bpy)$ foi acoplado a molécula de C_{4cys} com espaçador C_4 segundo o disposto na tabela 2 abaixo.

Tabela 2. Métodos de análise utilizados para o teste com a molécula $Ru(bpy)$. Método I utiliza a mistura C_6+C_{6ac} , enquanto o método II a mistura C_4+C_{4cys} .

Método	Composição da SAMs
I	$Au+(C_6+C_{6ac})+Ru(bpy)$
II	$Au+(C_4+C_{4cys})+Ru(bpy)$

O método de funcionalização e imobilização do $Ru(bpy)$ sobre os eletrodos de ouro consistiu primeiramente no acoplamento da molécula alvo a uma das pontes moleculares. Para

isso preparou-se solução contendo os tióis C_{6ac} , em seguida foi adicionado à mistura os ativadores DIC+HOBT (esse procedimento serve para ativar o grupamento terminal ácido para ligação com grupamento amino) que permaneceram em reação por 20-30 minutos, para finalmente ser adicionada a solução de Ru(bpy), novamente um período de incubação de mais 15 minutos para ser adicionado o espaçador C_6 . Após mais 20-30 minutos os eletrodos limpos são imersos nessa solução final durante um período de 16 horas. Os procedimentos experimentais adotados na síntese das monocamadas de Ru(bpy) foram baseados em trabalhos experimentais do grupo, que já foram testados para reações similares para síntese de peptídeos redox^{146; 147} e para funcionalização de monocamadas auto-organizadas de alcanotióis^{1; 54; 132}, além de realizados inúmeros ensaios de funcionalização desses compostos até que se chegasse a um método eficiente de funcionalização. Para o método II a mesma rota foi utilizada, mudando apenas a mistura de tióis para C_4+C_{4cys} (um modelo esquemático está disponível na seção 4.3.2.3.).

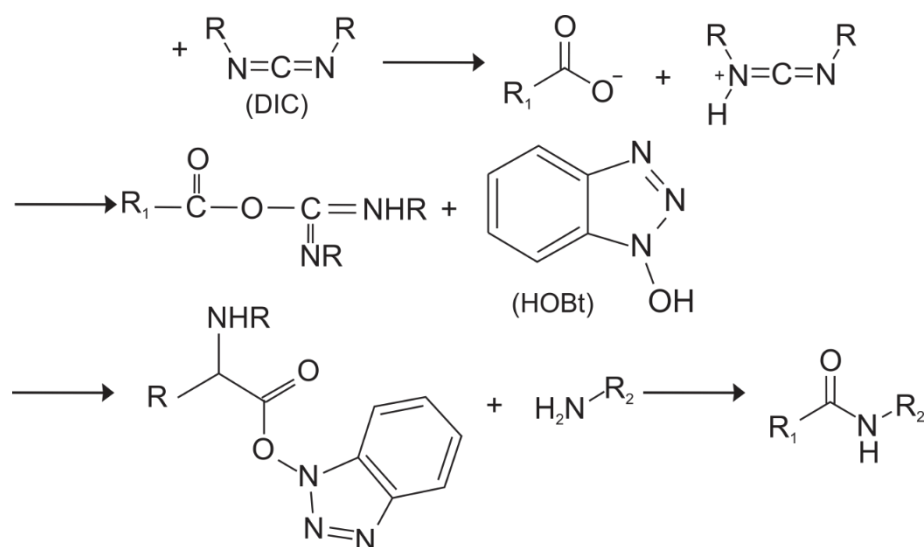
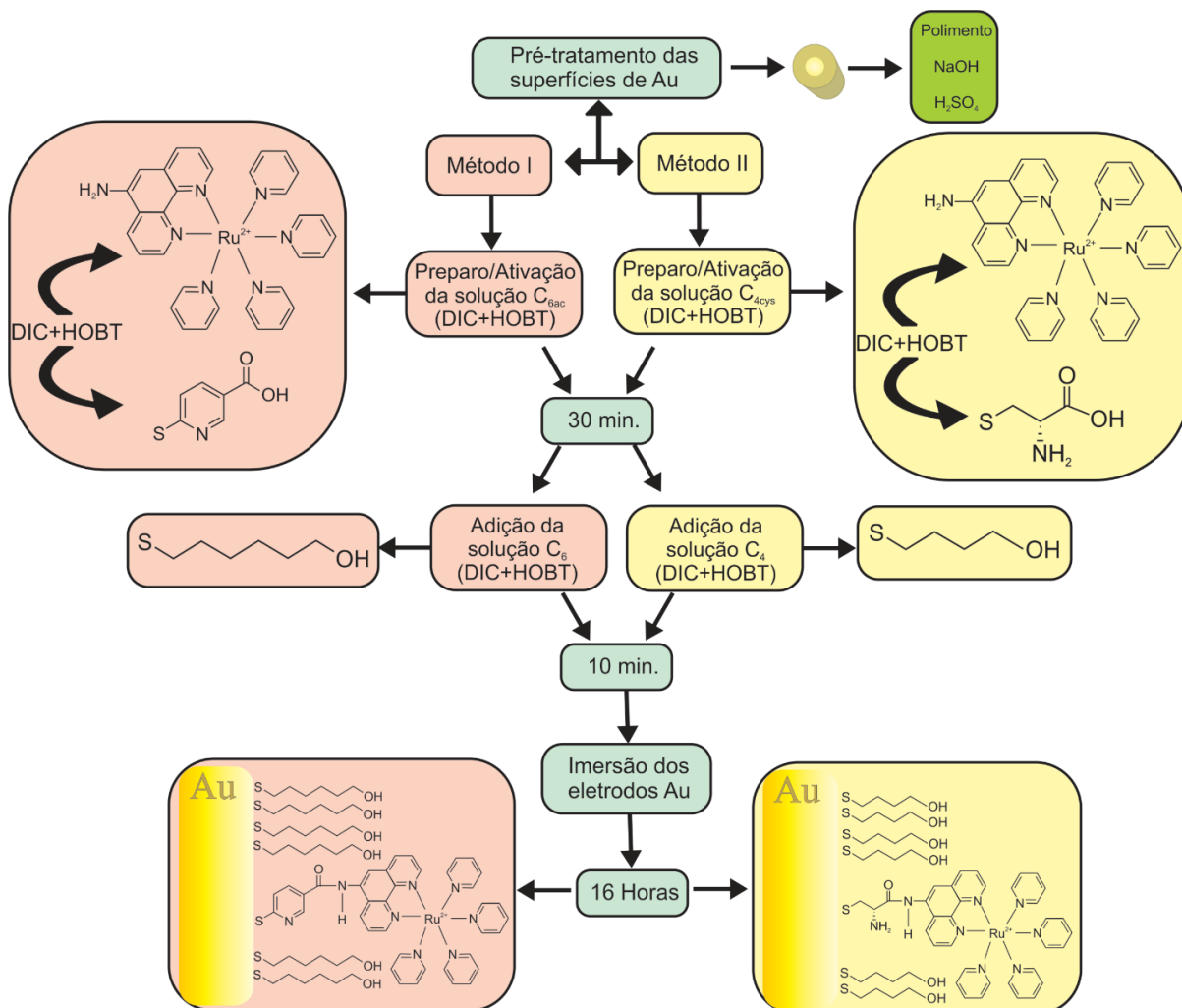


Figura 16. Formação da ligação peptídica a partir dos ativadores DIC e HOBT. Reação bioquímica realizada para acoplamento do Ru(bpy) sobre os tióis C_{6ac} e C_{4cys} . A figura foi baseada segundo a Fonte: <https://en.wikipedia.org/wiki/Carbodiimide> e https://en.wikipedia.org/wiki/Hydroxybenzotriazole#cite_note-1.

A reação bioquímica de síntese dos compostos $C_{4cys}+\text{Ru}(\text{bpy})$ e $C_{6ac}+\text{Ru}(\text{bpy})$ é explicada, sinteticamente, pois as carbodiimidas (DIC) funcionam como agentes de desidratação ativando os ácidos carboxílicos dos grupamentos terminais dos tióis C_{6ac} ou C_{4cys} para formação de um éster. Em seguida HOBT é usado para ativação do grupamento éster e com isso o contato com um grupo amino da molécula de Ru(bpy) torna possível a formação de ligação peptídica (Figura 16) e o acoplamento das moléculas. Em seguida o produto dessa

síntese é utilizado para funcionalização dos eletrodos de Au, como destaca o fluxograma 1 de preparação das superfícies metálicas.

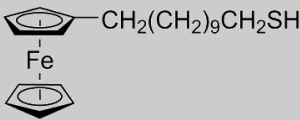
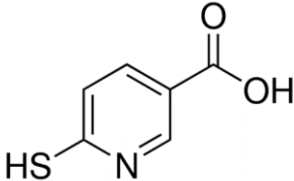
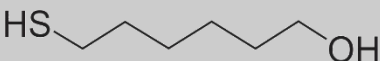
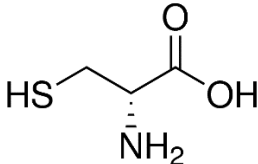
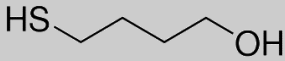
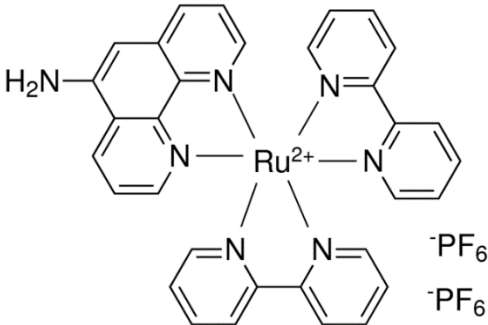
Fluxograma 1. Passos da funcionalização/imobilização das moléculas de Ru(bpy) sobre as superfícies de Au.



Fonte: Autor

Abaixo estão dispostas as moléculas utilizadas na formação dos filmes auto-organizados de Ru(bpy) sobre Au.

Tabela 3. Nomenclatura e estrutura composicional química dos reagentes utilizados na formação dos filmes auto-organizados.

Nomenclatura	Estrutura química
11-(ferrocenil)-undecanotiol (11fc)	
3-ácido carboxílico-6-mercaptopiridina (C _{6ac})	
6-mercapto-1-hexanol (C ₆)	
2-amino-3-mercaptopropiônico (C _{4cys})	
4-mercapto-1-butanol (C ₄)	
Bis(2,2'-bipiridina)-(5-Aminofenantrolina)rutênio bis(hexafluorofosfato) ou Ru(bpy)	

4.5. Análises eletroquímicas

A caracterização eletroquímica foi conduzida usando um eletrólito de suporte NaClO₄ 0,5 mol L⁻¹ em água ultrapura (pH ~ 7,0) para as análises em 11fc e em água e também acetonitrila para os dois testes com Ru(bpy). Voltametria cíclica foi realizada entre os valores de potencial 0,0 V a 0,8 V em relação a Ag|AgCl|KCl_{sat} para as análises em 11fc e de 0,4 V a

1,6 V para as análises em Ru(bpy), as velocidades de varredura foram variadas em escalas entre 0,1 V s⁻¹.

As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em potencial formal (~0,39 V)^{xiii} e fora da região redox (0,00 V), em uma escala de frequências de 100 kHz a 50 mHz (*Impedance of frequency scan* – IFS) com 80 pontos de frequência (~13 por década) e amplitude de 10 mV (r.m.s.). Uma nota importante é que as medições verificadas apresentaram excelente conformidade com a teoria de sistemas lineares Kronig-Kramers usando o software NOVA, verificou-se em média valores residuais de χ^2 menores que 10⁻⁶ demonstrando a validade dos dados obtidos.

Medições de impedância com varredura de potencial (*Impedance of Potential Scan* – IPS) também foram conduzidas em uma faixa de potenciais entre 0,0 V a 0,7 V e frequência fixa de 0.1 Hz e amplitude idêntica à anterior para as análises em 11fc. No caso das análises em Ru(bpy) testou-se uma faixa maior de valores entre -0,5 V e 2,0 V e a frequência testada foi a de 10 Hz.

A espectroscopia de capacitância eletroquímica (ECE) foi realizada segundo a relação descrita na etapa anterior ($C^*(\omega) = 1/i\omega Z^*(\omega)$), ou segundo a metodologia descrita em referência.⁸⁴ Foram utilizados os dados de impedância/capacitância na estimativa da cobertura superficial (Γ , mol cm⁻²) dos filmes de 11fc. Os valores de Γ foram calculados usando a equação $\Gamma = 4C_r k_B T / AeF$, onde C_r é a capacitância redox, $k_B T$ é o produto da constante de Boltzmann com a temperatura (em Kelvins), F é a constante de Faraday, e é o valor elementar de carga ($1,6 \times 10^{-19}$) e A é a área real ativa. Foram realizadas também análises comparativas para estimativa da cobertura superficial por meio das análises de VC, nesse caso utilizamos a relação $\Gamma = Q/nFA$, onde n é o número de elétrons trocados na reação eletroquímica ($n = 1$, uma vez que a reação redox aceita oxido-redução do ferroceno é $Fc^+ + 1e^- \rightleftharpoons Fc$) e Q é carga obtida pela integração dos picos de oxido-redução do processo voltamétrico, sendo que a carga é estimada segundo a expressão $Q = (1/v) \int i dV'$, para i representando a corrente elétrica, v a velocidade de varredura (V s⁻¹), e V' o potencial elétrico varrido, essa estimativa é uma operação eletroquímica básica, previamente descrita.¹⁴⁸

^{xiii} No caso do Ru(bpy) o potencial formal/meia-onda não foi apenas um, pois observamos vários picos de oxi-redução.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados das análises eletroquímicas com as técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi utilizada nesse trabalho uma abordagem diferenciada, a espectroscopia de capacitância, no estudo dos conceitos fundamentais da transferência de elétrons. Demonstrou-se, a partir dessa abordagem, um estudo sobre a cinética de transferência eletrônica em sistemas redox adsorvidos sobre a superfície de eletrodos de Au.

5.1. Avaliação voltamétrica

5.1.1. Avaliação da funcionalização superficial do 11fc sobre Au

Na primeira etapa experimental, foram analisados o comportamento dos filmes de 11fc. Assim, após o protocolo de limpeza, os eletrodos foram imersos em solução etanólica de 11fc ($2,0 \text{ mmol L}^{-1}$) durante 16 horas para a funcionalização superficial do Au. Medições em VC sobre os eletrodos foram feitas em um meio inerte (eletrólito de suporte) de NaClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A formação do filme foi analisada devido a atividade redox Fc^+/Fc (Ferrocênio/Ferroceno), observada pela formação de picos de oxi-redução nos voltamogramas (em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}). Uma análise VC sobre Au limpo foi feita em comparação à análise sobre o eletrodo funcionalizado, nessa não se notou atividade faradaica, conforme exibido na Figura 11A. O potencial redox (potencial meia-onda) estimado foi de $E_{1/2} \sim 0,38 (\pm 0,02) \text{ V}$ (*versus* $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$). A diferença entre os potenciais de pico de oxidação e redução em média ficaram próximas a $5,0 \text{ mV}$ e a razão entre as densidades de corrente de pico (j_c/j_a) apresentou valores próximos a unidade, indicativos de um sistema eletroquimicamente reversível.

Outro ponto importante é a dependência linear da intensidade de corrente elétrica com a velocidade de varredura (i é proporcional a v – conforme Figura 17b e Figura 17c), isso indica que não há processo difusivo ocorrendo na interface Au/SAMs, ou mais precisamente que o

tipo de reação eletroquímica está ocorrendo entre espécies adsorvidas na superfície²¹. Os valores médios de FWHM (*full width at half of the peak maximum* – largura da metade da altura máxima do pico) foram estimados em $136 \pm 4.4 \text{ mV}$, valores esses maiores do que os definidos para uma cinética homogênea em SAMs ($90,6 \text{ mV}$ para um sistema em que o número de troca de elétrons por molécula é $n = 1$). Fatores que podem fazer com que os valores de FWHM desviem da idealidade foram algumas vezes relatados como efeitos paralelos eletrostáticos/iônicos nas vizinhanças dos elementos redox, outra possibilidade são interações laterais de transferência de carga entre ferrocenos⁴, esse fenômeno foi relatado por Creager como uma dispersão ou heterogeneidade cinética que pode afetar a idealidade das respostas eletroquímicas¹⁴⁹.

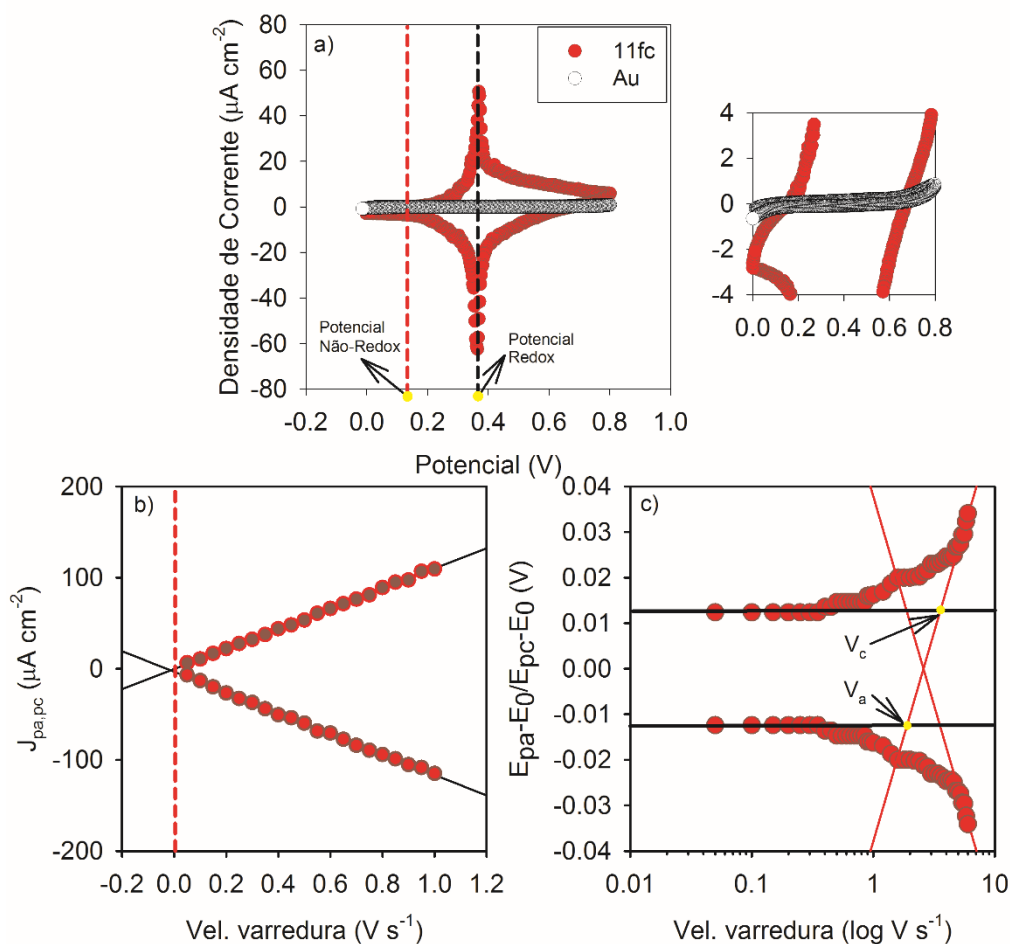


Figura 17. Resultados da análise de voltametria cíclica realizada sobre os filmes de 11fc em meio a solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaClO_4 em temperatura ambiente. (a) Voltamograma obtido para Au limpo (círculos brancos/pretos) e para a cobertura superficial com 11fc (círculos vermelhos) em uma varredura de potencial entre os valores de $0,0 \text{ V}$ e $0,8 \text{ V}$. A ampliação evidencia a diferença de atividade faradaica entre as medições para Au e Au+11fc. (b) Exibe as correntes de pico (em densidade de corrente – j_p) realizadas em várias velocidades varredura distintas. (c) Os potenciais de pico ($E_{pa/pc} - E_0$ no qual $E_0 = 0,5[E_{pa} + E_{pc}]$, e $E_{pa/pc}$ são os potenciais nos respectivos picos de corrente anódico e catódico) foram arranjados graficamente contra o log da velocidade de varredura.

Comparando a magnitude dos picos de corrente na Figura 17a fica demonstrado a formação das monocamadas redox sobre os eletrodos de ouro, uma vez que há formação de picos de oxirredução, nos gráficos em vermelho, na região do potencial de $E_{1/2}$. Ainda no gráfico da Figura 17a as linhas pontilhadas ilustram as regiões não-redox (pontilhada vermelha) ao redor de 0,1 V e redox (pontilhada preta) em cerca de 0,38 V (no potencial $E_{1/2}$). Já para a Figura 17b os picos anódico e catódico mostram o crescimento diretamente proporcional de j_p com a velocidade de varredura, indicando uma dependência não-difusiva (isto é, não segue a tendência descrita na equação de Randles-Sevcik). Enquanto que na Figura 17c a angulação (linhas vermelhas) encontrada em altas taxas de varredura são utilizadas como parâmetro para o cálculo da constante heterogênea de transferência de elétrons k de acordo com o formalismo proposto por Laviron¹⁰². Para esse formalismo a rápida varredura do potencial aplicado na interface eletroquímica causa um espaçamento entre os potenciais de pico, que está diretamente conectado com a reversibilidade eletroquímica do sistema. Este espaçamento entre os valores de potencial de pico está associado, por sua vez, a constante cinética do sistema.

Um parâmetro eficiente para a estimativa da qualidade do filme formado é o cálculo do excesso superficial (Γ em mol cm⁻²). Esse valor dá informações sobre o grau de empacotamento das moléculas de 11fc quimissorvidas que podem afetar diretamente os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do sistema. Importante destacar que o valor de Γ é considerado a cobertura molecular superficial de espécies adsorvidas quando a concentração das espécies adsorvidas sobre a superfície tende a valores baixos de concentração sobre a superfície. No estudo de SAMs pode-se considerar a ligação Au-S como sendo de 1 para 1⁷², em que uma única molécula de tiol se liga a um único átomo de Au, essa condição permite aproximar o excesso superficial, para situação de monocamadas auto-organizadas, a um valor de grau de cobertura superficial¹³¹. Por meio da VC e segundo a relação de Cowway e Gileadi^{150; 151}, para a definição corrente elétrica em sistemas redox adsorvidos, Γ pode ser estimado pela relação entre os valores pico de densidade de corrente de pico (j_p) e pela taxa de varredura v (como ilustrado na figura 11b).

$$j_p = \frac{i_p}{A} = \frac{n^2 F^2}{4RT} v \Gamma \quad (52)$$

Nos quais A é a área eletroquímica ativa, n é o número de elétrons no processo redox ($n = 1$), F é a constante de Faraday (96485,33 C mol⁻¹), R é a constante dos gases ideais (8,31 J K⁻¹ mol⁻¹), T é a temperatura (nesse caso foi de 298 K) e v a velocidade de varredura (em V

s⁻¹). Segundo o cálculo para a expressão (52, o excesso superficial foi estimado em $\sim 2,1 \pm 0,3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, os valores foram extraídos das informações contidas no gráfico da Figura 17. Nossos valores de Γ calculados são coerentes e próximos aos valores considerados ideais pela literatura ($\sim 4,5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$), considerando um filme de 11fc sobre Au (levando em conta que o grupamento ferroceno é uma esfera com 0,66 nm de diâmetro e que não há espaçamento entre elas)¹⁵². Foram ainda estimados valores de cobertura superficial de $3,0 \pm 0,4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, segundo o método de integração dos picos catódicos ou anódicos de VC (descrito na seção experimental).

Uma outra interpretação importante das medições via VC é a associação dos dados de $i \times v$ a uma resposta capacitiva do sistema. É sabido que sistemas em que i responde linearmente a velocidade de varredura v respondem da mesma forma que a observada nas correntes puramente capacitivas²¹, por esse motivo é possível conduzir o tratamento de dados em termos de capacitância redox.

$$j_p = \frac{dq}{dt} \frac{1}{A} = C_r \frac{dV}{dt} \frac{1}{A} = C_r v / A \quad (53)$$

Assim, considerando a velocidade de varredura como sendo a oscilação do potencial no tempo ($v = dV/dt$), então, C_r será proporcional à razão entre a densidade de corrente e a velocidade de varredura ($C_r = j_p/v$). Obviamente, uma vez que o fluxo de carga em um sistema mesoscópico do tipo SAMs responde segundo um regime de correntes capacitivas e, dada a relação estabelecida na equação (52, é possível prever a relação entre a capacitância do sistema e o valor de excesso superficial, unindo para isso as equações (52 e (53):

$$\Gamma = \frac{4RT}{n^2 F^2} \frac{j_p}{v} = \frac{4C_r k_B T}{eFA} \quad (54)$$

As informações contidas nas equações anteriores ((53 e (54) são estabelecidas somente para um conjunto finito de níveis de energia envolvidos, uma vez que são baseados nos valores de energia do potencial de equilíbrio. A abordagem em VC (governada pelos conceitos da equação de Nernst), embora de grande utilidade na estimativa da modificação superficial dos eletrodos modificados por SAMs, não considera uma informação completa e real do ambiente eletroquímico em questão, mais precisamente a VC considera a estimativa do número de portadores adsorvidos superficialmente apenas em um único ponto de energia, nesse caso o cálculo sobre o excesso superficial considera uma condição de que a cinética de transferência

eletrônica é homogênea (que todos os elementos redox respondem igualmente em um único nível de energia). Apesar dessa aproximação ser válida em uma análise geral ela despreza a natureza quantizada da distribuição dos componentes interfaciais expressos.

5.1.2. Avaliação voltamétrica da imobilização de Ru(bpy)

O protocolo de análises com o complexo Ru(bpy) foi aplicado de forma similar ao feito para as monocamadas de 11fc. Entretanto, devido as características físico-químicas de cada composto foi necessário adequar a faixa de potencial varrido, uma vez que a resposta dos picos de oxirredução aconteceu em janelas de potencial distintas.

As análises eletroquímicas realizadas na caracterização da imobilização do Ru(bpy) foram realizadas de duas maneiras distintas: I – utilizando a mistura de tióis de C₆+C_{6ac} como ponte/espaçador e II empregando a mistura C₄+C_{4cys} como ponte/espaçador (em detalhes no capítulo 4). Além disso, cada forma foi submetida a análise em solução NaClO₄ 0,5 mol L⁻¹ para dois tipos de solventes, água e acetonitrila.

A velocidade de varredura utilizada na medição voltamétrica foi de 100 mV s⁻¹, assim como foram obtidos os perfis voltamétricos para a superfície do ouro limpa/pura sem funcionalização. A comparação entre os voltamogramas das análises realizadas nos eletrodos de ouro limpos/puros e das análises realizadas com os eletrodos funcionalizados são úteis para identificar a eficiência do processo de funcionalização/imobilização dos filmes auto-organizados, uma vez que para análises em Au limpo não há atividade redox ocorrendo, pois a superfície encontra-se em contato com um eletrólito inerte dentro da faixa de potencial elétrico testada, por outro lado a formação dos filmes, compondo o grupamento Ru(bpy), responde com o surgimento de picos de oxirredução nos voltamogramas como descrito na Figura 18.

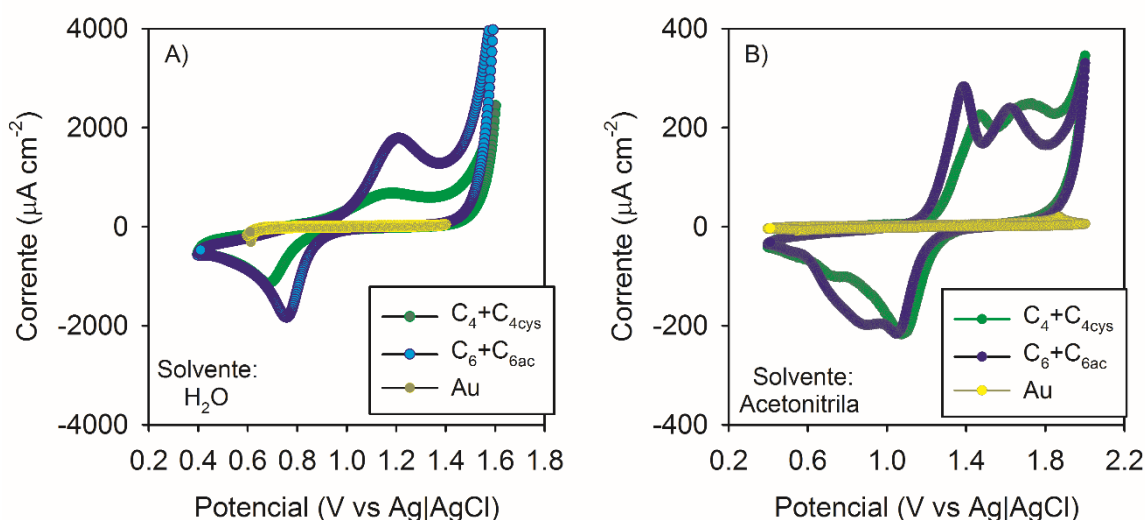


Figura 18. Análises de voltametria cíclica realizadas para os métodos I (gráficos em azul) e II (verde) em meio a soluções de NaClO_4 em A) solvente aquoso e B) acetronitrila. Foi utilizada velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Utilizou-se uma medição de voltametria do eletrodo de Au limpo para comparação das capacidades de oxirredução das espécies adsorvidas.

Para as condições pré-estabelecidas foram obtidos valores de potencial de meia onda para a situação I de $E_{1/2(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})} = 1,21 \text{ V}$ e $E_{1/2(\text{H}_2\text{O})} = 0,94 \text{ V}$ para os testes em acetnitrila e água respectivamente, enquanto que para a situação II os valores de potencial formal foram $E_{1/2(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})} = 1,28 \text{ V}$ e $E_{1/2(\text{H}_2\text{O})} = 1,04 \text{ V}$ também para acetnitrila e água respectivamente. Calculou-se a razão entre as densidades de corrente de pico sempre próximos a unidade ($j_{pc}/j_{pa} \sim 1,0$) indicando uma cinética heterogênea para a TE nesses sistemas. Os valores médios de FWHM para as análises de Ru(bpy) do caso I ($\text{C}_6+\text{C}_{6ac}$) foram de $94,2 \pm 2,0 \text{ mV}$ e $129,4 \pm 9,3 \text{ mV}$ para acetnitrila e água respectivamente enquanto que para o caso II ($\text{C}_4+\text{C}_{4cys}$) foram de $107,2 \pm 2,3 \text{ mV}$ e $113,4 \pm 8,9 \text{ mV}$ também para acetnitrila e água. Os resultados apresentados são bem próximos aos encontrados para 11fc indicando de fato um domínio da atividade faradaica por espécies adsorvidas a superfície do ouro. Os valores para todos os parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria foram dispostos na tabela 4.

Tabela 4 Valores dos parâmetros eletroquímicos calculados por voltametria cíclica. No caso I (para a mistura $\text{C}_6+\text{C}_{6ac}$) e no II ($\text{C}_4+\text{C}_{4cys}$) foram relatados os valores para as medições em água e acetnitrila.

	I (H_2O)	II (H_2O)	I ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)	II ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)
$E_{1/2} \text{ (V)}$	0,94	1,04	1,16	1,30
$FWHM \text{ (mV)}$	129,4(±9,3)	113,4(±8,9)	94,2(±2,0)	107,2(±2,3)
$\Gamma \text{ (} 10^{-11} \times \text{mol cm}^{-2} \text{)}$	9,8(±0,6)	28,1(±1,8)	9,8(±0,4)	15,1(±1,1)

Investigou-se que alguns trabalhos na literatura atual tem utilizado compostos similares ao Ru(bpy) em análises eletroquímicas e relatado valores muito próximos aos que foram obtidos aqui, com relação aos valores de potencial de pico (E_p) de oxirredução. Eskelinen, E. *et al.*¹⁵³, por exemplo, encontraram valores de pico de oxirredução entre os potenciais 0,69 V e 1,77 V para medições sob soluções de TBAP (perclorato de tetrabutylamônio) em acetonitrila, o que se enquadra dentro da faixa de valores dos nossos resultados experimentais.

Análises de voltametria em sistemas Tris(2,2'-bipiridina)rutênio(II) imobilizados sobre Au foram feitas em meio não aquoso por Terasaki, Akiyama e Yamada¹⁵⁴, constatou-se, de forma similar aos resultados obtidos aqui, múltiplos picos de oxirredução dentro de uma faixa de potencial similar a utilizada aqui. Esses mesmos autores ainda constataram formação similar de picos de oxirredução para análises em meio aquoso, isto é, apenas 1 pico de oxidação e outro de redução, para os mesmos compostos. Sobre a diferença encontrada entre os diferentes solventes testados não há ainda uma explicação completa para os resultados observados, o fato é que há uma tendência similar de resposta em situações de imobilização de complexos de rutênio. Os autores ainda afirmaram um grau de excesso superficial na ordem de $3 - 9 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$, muito próximos as obtidas aqui.

Uma sugestão sobre o comportamento de mais de uma zona de oxirredução, feita por Pappenfus e Mann¹⁵⁵, que trabalharam com tris(bipiridina)rutênio(II) complexados em pontes de oligotiofenos, foi a oxirredução dos complexos aromáticos formadores da ponte molecular que liga a sonda redox de Ru às bases metálicas. Em outras palavras, os autores sugerem a oxirredução dos anéis aromáticos formadores do complexo estrutural da molécula em diferentes zonas de energia potencial, o que pode sugerir uma explicação para os resultados obtidos na Figura 18b.

Outros trabalhos tem descrito a formação de duplo-pico de oxirredução para compostos similares à base de Rutênio e bipiridina^{153; 156}, o que pode ser observado nos voltamogramas da Figura 18B. Nesse caso, foram encontrados valores para as medições das situações I e II com essa mesma tendência, onde se pode observar os picos formados nas regiões de potencial $E_{pc} \sim 0,9 \text{ V}$ e $E_{pc} \sim 1,0 \text{ V}$ para a parte anódica (E_{pc} indica potencial de pico catódico) dos voltamogramas e ao redor de $E_{pa} \sim 1,4 \text{ V}$ e $E_{pa} \sim 1,6 \text{ V}$ (E_{pa} indica potencial de pico anódico) para a parte catódica.

Através da equação (54) foram calculados também o grau de cobertura formado pelos filmes com Ru(bpy) testados tanto na situação I como na II. Observou-se que os graus de cobertura estimados apresentaram valores ligeiramente menores que os calculados para 11fc, nos quais para a situação I obteve-se $\Gamma = 9,8(\pm 0,6) \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ e $\Gamma = 9,8(\pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ para as análises em água e acetonitrila respectivamente, enquanto que para o caso II foram estipulados $\Gamma = 2,81(\pm 0,6) \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ e $\Gamma = 1,51(\pm 0,6) \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ também para água e acetonitrila. Observou-se que para o caso II os graus de cobertura ficaram bem próximos aos encontrados para as monocamadas de 11fc, embora ainda ligeiramente menores. No caso I os valores estiveram ligeiramente abaixo, acredita-se que isso se deve ao fato de que as dimensões dos complexos de Ru(bpy) e do tiol ancorador C_{6ac} tenham propiciado uma formação mais espaçada entre as moléculas afetando assim a cobertura superficial.

Embora o empacotamento nesse tipo de filmes tem mostrado valores baixos de cobertura superficial em relação ao 11fc, alguns trabalhos com compostos similares tem relatado valores ainda menores aos que foram encontrados aqui, por exemplo, o trabalho de Fay, N. *et al.*¹⁵⁶ tem mostrado valores de cobertura superficial na ordem de $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ para compostos a base de rutênio e bipyridina sobre superfícies de carbono vítreo. Apesar da dificuldade em encontrar parâmetros de comparação mais próximos aos testados aqui há evidências de que os filmes com Ru(bpy) apresentaram um bom empacotamento, principalmente devido a uma boa reprodutibilidade das análises e até mesmo pela proximidade dos resultados encontrados em relação as monocamadas convencionais com 11fc.

Um dos aspectos mais importantes nas análises de voltametria cíclica realizada para compostos eletroativos adsorvidos sobre uma superfície metálica é o poder de avaliar o sucesso da funcionalização dos compostos testados. No caso deste trabalho, a engenharia de superfície testada, utilizando uma mistura de tióis tanto para o caso I como para o caso II, provou-se útil na capacidade de funcionalizar as superfícies do eletrodo e de imobilizar os compostos de Ru(bpy). Em suma, é possível concluir que pelas análises de voltametria foi possível obter um filme de boa qualidade experimental e que responde em análises mais complexas de impedância/capacitância.

5.2. Análises em impedância/capacitância

5.2.1. Impedância/capacitância sobre os filmes de 11fc

Foram realizadas medidas de impedância AC no potencial meia-onda ($\sim 0,38\text{ V}$) na caracterização eletroquímica dos filmes SAMs. Consoante ao diagrama de Bode^{xiv} (Figura 19b) para o ângulo de fase (ϕ) e o módulo de impedância $|Z|$, observou-se valores para $-\phi$ ao redor de 80° , indicando um processo eletroquímico reversível de altas taxas de cinética de transferência²¹. Além disso, o valor de $-\phi$ próximo 90° em baixas frequências indica o comportamento tipo capacitor dos sistemas SAMs sob estudo^{21; 157}. Esse comportamento é típico de espécies adsorvidas à superfície uma vez que em baixas frequências as correntes AC se comportam de maneira similar as correntes DC (*direct current* – corrente contínua), assim a reversibilidade do fluxo de carga imita um carregamento/descarregamento de um capacitor e, considerando ainda a condição muito menor para aporte de cargas dos filme redox em relação ao eletrodo, a aplicação do potencial nessa escala de frequências faz com que o sistema redox seja completamente polarizado (devido a uma imposição de campo durante maior intervalo de tempo) se assemelhando a um capacitor ideal.^{21; 157}

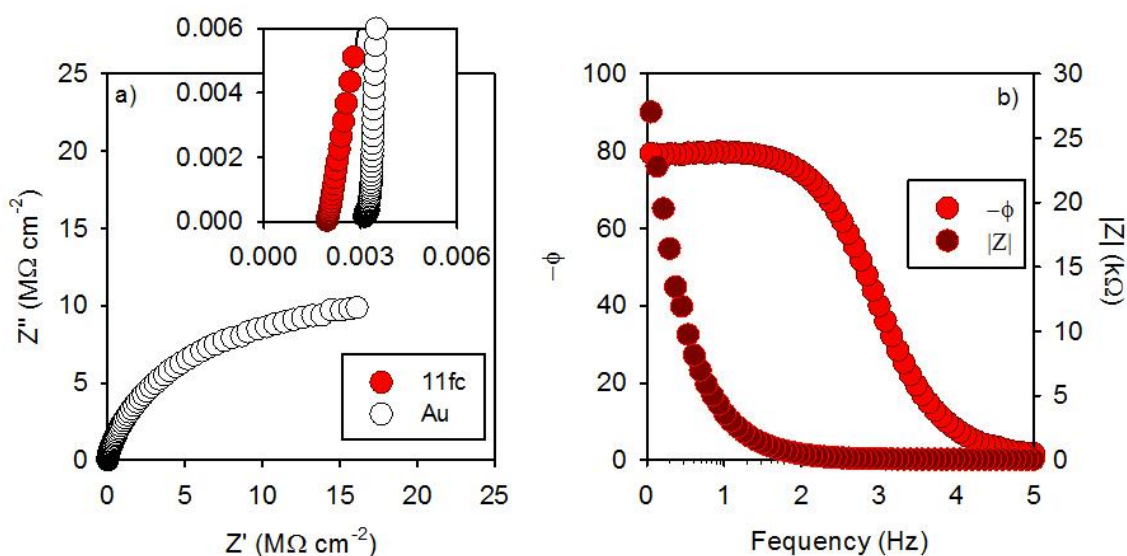


Figura 19. Plano complexo de impedância para Au (a) e 11fc (a e b) em solução aquosa de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de NaClO_4 , o espectro foi adquirido em uma faixa de frequências entre $0,1$ a 10^5 Hz em potencial de meia-onda. A impedância é graficamente representada em (a) diagramas de Nyquist e (b) diagramas de Bode para fase e módulo. Os gráficos em (a) apresentam uma grande diferença em magnitude entre Au e 11fc, no entanto, os diagramas de Bode e Nyquist somente fornecem informações descrevendo um sistema capacitivo.

A eletroquímica realizada sobre espécies redox adsorvidas demonstrada nos diagramas Nyquist de impedância (Figura 19a) evidenciam os comentários feitos no parágrafo anterior, a

^{xiv} Diagrama de Bode refere-se ao tipo de gráfico que possui base de resposta em frequência. As formas mais comuns de usar esse diagrama são nos tratamentos das chamadas transições ou mudanças de fase (*phase shift*), nesse caso a fase está diretamente ligada ao elemento capacitor, assim, quanto mais próxima estiver a fase de -90° mais se aproxima o elemento estudado de um capacitor ideal.

tendência natural capacitiva desses filmes tem como comportamento uma resposta acentuada em direção à componente imaginária (Z''). Isso implica ao que é analisado na Figura 19a, a qual não apresenta a curva de relaxação comumente encontrada em sistemas impedimétricos (com sondas redox dispersas em solução), isso basicamente impossibilita um tratamento direto dos dados e justifica uma abordagem em espectroscopia de capacitância. Por outro lado, a conversão dos valores de $Z^*(\omega)$ em $C^*(\omega)$ evidenciam a componente de resposta capacitiva predominante no sistema e assim, pela formação de um novo diagrama de Nyquist é palpável uma curva de relaxação que permite a aquisição das informações eletroquímicas das SAMs (Figura 20).

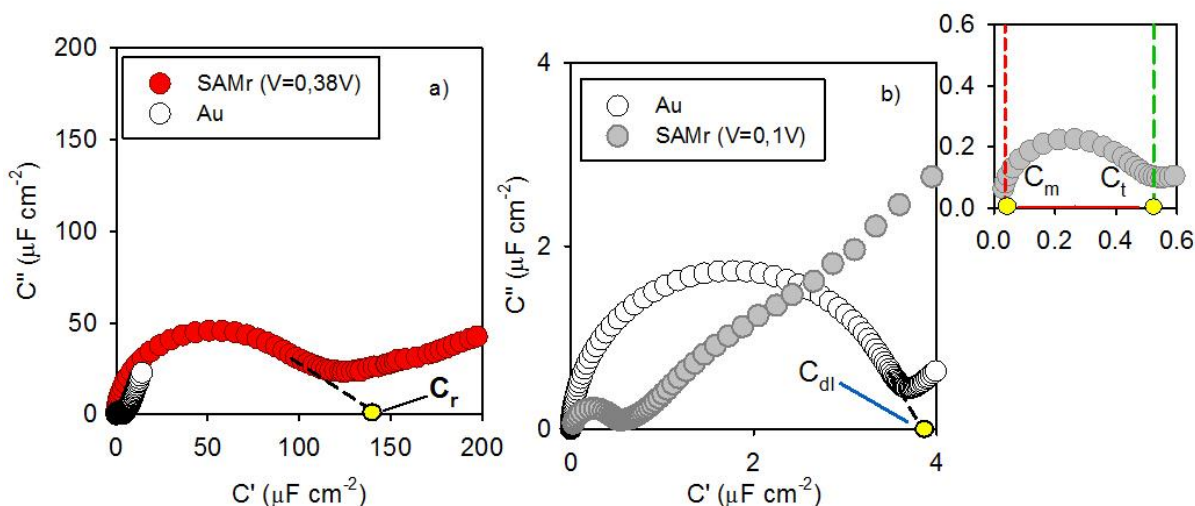


Figura 20. Gráficos de Nyquist de capacitância para Au (gráficos em preto) e 11fc medidos em potencial de meia-onda (gráficos em vermelho) e potenciais correspondentes a janela não-redox (cinza). Em a) é possível calcular a magnitude capacitiva fornecida tanto para 11fc quanto para Au. Os diagramas de Nyquist de ECE nos fornecem um quadro mais realístico da interface, revelando os elementos que compreendem o circuito, ajustáveis a resposta correspondente ao sinal faradaico e não-faradaico do sistema em questão. A inserção/ampliação na figura b) exibe a capacitância do sistema devido a atividade não-faradaica após a imobilização de 11fc (círculos em cinza). Em uma situação natural o contato entre o ouro e o eletrólito tem como resultado a formação de uma dupla-camada elétrica que responde como C_{dl} . No entanto, a adsorção de SAMs na superfície modifica a configuração interfacial inicial, promovendo uma redistribuição iônica e resultando em uma atenuação do efeito de C_{dl} . Assim C_m representa então essa reconfiguração da dupla-camada elétrica, enquanto C_t considera uma capacitância causada pelo fenômeno de relaxação dipolar/iônica (como já mencionado).

Para as Figura 19a e Figura 20a foi feita uma comparação antes/depois da funcionalização do 11fc (isto é, comparando Au contra Au+SAMs), nela foi possível observar a influência da adsorção das camadas eletroativas na atividade eletroquímica interfacial. Note que as Figura 20a e Figura 20b diferenciam a capacitância advinda da atividade faradaica (C_r) da não-faradaica (C_m e C_t). Nesse ponto é notável, para a Figura 20b, uma comparação entre o diagrama de Nyquist capacitivo para Au (C_{dl}) contra Au+SAMs medido em potencial não-redox (C_m e C_t), nesses gráficos foi analisada a influência das camadas superficiais na

modificação (redução) da capacitância da dupla-camada elétrica (na medição para ouro limpo) a qual é convertida à C_m de acordo com os comentários feitos no decorrer do texto.

Foram estimados valores de $C_{dl} = 4 \mu F cm^{-2}$ enquanto que os valores de $C_r = 137(\pm 9) \mu F cm^{-2}$ (cerca de 34 vezes maiores que C_{dl}), corroborando os dados adquiridos em análises de voltametria para a atividade faradaica. Foram obtidos ainda valores de $C_t \sim 0,5 \mu F cm^{-2}$ enquanto C_m alcançou valor de cerca de $7,0 nF cm^{-2}$ (muito menor do que os valores para C_{dl}). Foi utilizada ainda a relação da equação 36 para o cálculo da cobertura superficial via ECE, nesse caso obtivemos um valor de $\sim 2,1(\pm 0,4) \times 10^{-10}$ moléculas/ cm^{-2} , muito próximo ao calculado nas medições em VC. Para o caso da Figura 21C a análise de capacitância em função da varredura de potencial elétrico foi realizada entre os valores de 0,0 V a 0,8 V tais como as dimensões realizadas para as medições em voltametria. Nesse caso segundo as equações 29, 32 e 33 se obteve os valores de densidade de estados do sistema na ordem de $3,4(\pm 0,4) \times 10^{14}$ estados cm^{-2} .

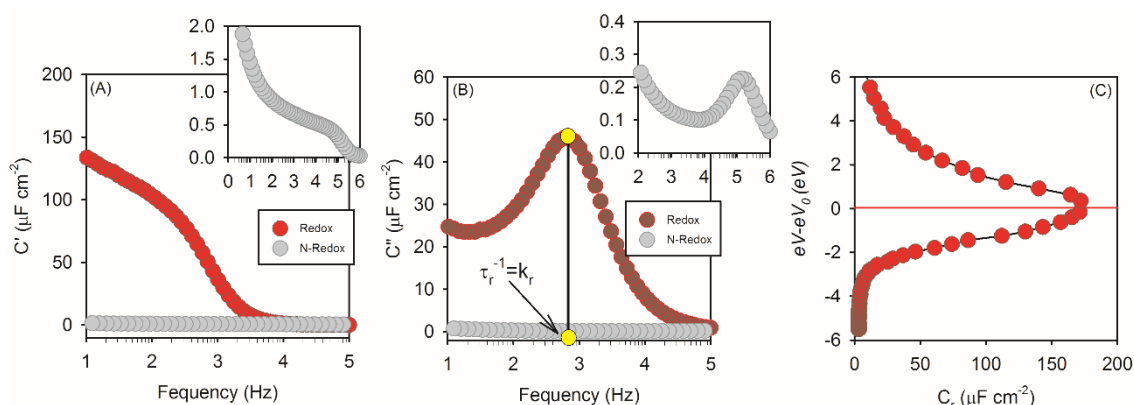


Figura 21. Os diagramas de Bode para as components a) real e b) imaginária da função de capacitância complexa (C^*). Todos os gráficos correspondem as análises sobre o filme de 11fc medidos em dois diferentes potenciais: os círculos vermelhos correspondem as medições em potencial formal/meia-onda ($E_0 \sim 0,38 V$), enquanto que os círculos em cinza indicam as medições realizadas em potencial não-redox (0,1 V). É importante notar que a região de frequência para os picos de capacitância (as ampliações de C' em a) e C'' em b)) são consistentes com a faixa de frequências em que os processos não-redox ocorrem usualmente. Em c) a capacitância real (C_r) foi disposta em função da energia do sistema (em eV) convenientemente centrada no ponto 0 (nesse caso o valor de 0 é o mesmo que o produto do potencial formal e do valor da carga elementar, $E_0 e$). A DOS para 11fc é totalmente acessível nessa faixa de valores em que é mostrada um nível de acoplamento energético ideal (entre o eletrodo e os elementos redox-Fc) no ponto 0.

As análises sobre o filme de 11fc dentro (0,38 V) e fora (0,1 V) da janela de potencial redox tornam possível a caracterização de todo o ambiente interfacial eletroquímico, assim a partir da abordagem por ECE é possível diferenciar cada contribuição individual na fenomenologia de modificação superficial, isto é, cada variável relacionada as atividades faradaica e não-faradaica podem ser quantificadas. Isso é possível uma vez que as diferentes manifestações (redox e não-redox) observadas respondem em escala de tempo e magnitude

distintas dentro de um espectro de medição em corrente alternada, deste modo a aplicação espectroscopia de impedância/capacitância permite varrer uma ampla faixa de frequências, tendo deste modo uma visão completa do ambiente molecular/eletroquímico.

As Figura 21A e Figura 21B contém em sua interpretação todo o conteúdo anunciado no parágrafo anterior, note que na Figura 21A o diagrama de Bode exibe uma resposta tempo-dependente em função da capacitância real ($C'(\omega)$) que define os sinais faradaico (gráfico círculos vermelhos) e não-faradaico (gráfico círculos cinza), aqui comparamos a magnitude de cada contribuição e notamos a expressiva diferença entre o sinal redox comparado ao evento não-redox (correspondente a menos que 2% da atividade redox). A Figura 21B exibe também um diagrama de Bode para a parte imaginária da capacitância em função do logaritmo da frequência, observe que no potencial redox o tempo de relaxação do processo (o valor de frequência no pico C'') ocorre em cerca de 584 Hz, esse termo se correlaciona com a função de relaxação para o processo redox ($\tau_r' = RC_r$), aqui R é a resistência que compreende os valores de resistência da solução (R_s), e da barreira de tunelamento ou resistência à transferência de carga (R_{tc}), além disso os valores relacionados a atividade não-faradaica (C_m e $\tau_t = R_t C_t$) também precisam ser considerados na análise final da dinâmica eletroquímica interfacial.

Por meio das informações contidas no parágrafo anterior e da interpretação das análises de ECE é possível estimar os valores da constante cinética heterogênea da transferência de elétrons (k). Temos mostrado em alguns trabalhos previamente publicados a relação que esta grandeza apresenta com a capacitância redox e consequentemente todo o processo redox, estabelecido segundo a relação de tempo de relaxação, nos quais $k^{-1} = \tau_r = R_{tc}C_r$.^{1; 54; 100; 158} Essa relação é estabelecida de acordo com a interpretação do fenômeno de transferência de carga, no qual durante o processo de varredura as taxas de R_{tc} e C_r variam conforme à frequência, entretanto em um dado momento a velocidade da transferência de elétrons se iguala ao intervalo de tempo com que a energia é fornecida (isto é, a frequência com que o potencial elétrico oscila). Esse instante determina o momento em que a resistência à transferência de carga (perda energética) atinge seu valor mínimo que é o mesmo instante em que o capacitor atinge sua capacidade máxima (todo este processo acontece sob a imposição de um potencial formal). Deste modo, uma vez que a capacitância imaginária está inversamente correlacionada com a perda energética então o ponto mais alto de C'' indica o instante exato em que a perda é mínima e consequentemente o valor de frequência em que isso acontece representa a própria constante cinética do sistema (Figura 21B).

5.2.2. Impedância/capacitância sobre os filmes de Ru(bpy)

As análises em impedância para os filmes de Ru(bpy) nos formatos I e II foram realizadas igualmente para os potenciais meia-onda já listados na tabela 4. Além disso, foram comparados os resultados com a superfície de ouro limpa (Figura 22). Os valores do ângulo de fase (ϕ) se apresentaram muito similares aos obtidos para 11fc, os quais também foram estimados $-\phi$ ao redor de 80° , indicando novamente um processo eletroquímico com altas taxas de cinética de transferência.²¹ A razão para o ângulo de fase maior é que a transferência de carga reversível para a camada eletroativa na superfície imita o carregamento e o descarregamento reversíveis de um capacitor, o que envolve um ângulo de fase aproximado de 90° ²¹.

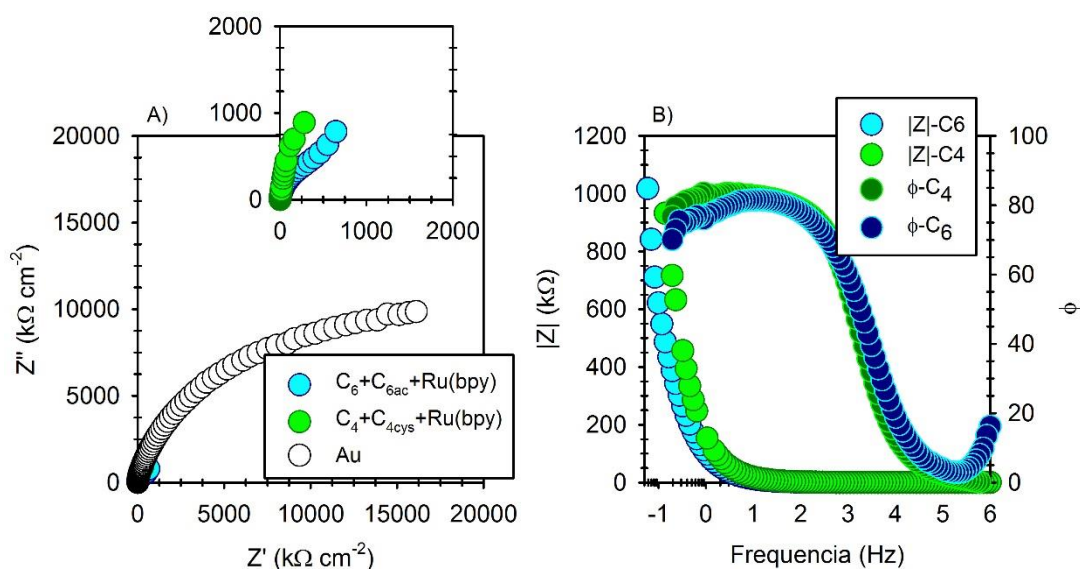


Figura 22. Análises de impedância para a funcionalização do sistema Ru(bpy). Em A) os gráficos de Nyquist apresentam os gráficos para a situação I e II além de Au para soluções de NaClO₄ solvente aquoso. Os gráficos em verde representam a funcionalização dos eletrodos de Au pelo método II enquanto que os gráficos em azul pelo método I, o gráfico em preto/branco é a análise para Au na mesma solução testada. A figura B) contém os gráficos de Bode para a análise de varredura para o ângulo Φ de fase e a impedância complexa total $|Z|$. Todos os valores foram obtidos seguindo os padrões utilizados nas análises com 11fc, onde os valores de potencial de meia-onda, segundo consta na tabela 4, foram fixados na para a análise espectroscópica.

Os gráficos de Nyquist na Figura 22A e os de Bode na Figura 22B mostram a comparação para as análises I e II em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaClO₄ meio aquoso. Observe que pelos gráficos da Figura 22A não é possível notar um semicírculo de relaxação típico em análises de impedância. Esse fenômeno tem sido relatado para filmes eletroativos adsorvidos sobre metais^{4; 158}. Nosso grupo tem demonstrado que a formação de filmes eletroativos sobre a superfície de metais como ouro comportam-se como capacitores moleculares mesoscópicos^{1; 84; 158}, nos quais a transferência de elétrons interfacial é governada pelo fenômeno de

capacitância redox decorrente dos processos faradaicos interfaciais. Nesse caso a resistência à transferência de carga não é o efeito dominante nesses sistemas e a interpretação fornecida pelas análises de impedância tradicionais não são suficientes para uma análise final da dinâmica eletroquímica. Em decorrência desses fatos a apresentação dos gráficos de Nyquist e Bode por vias da análise em capacitância é de maior utilidade e pode fornecer um mapeamento da atividade eletroquímica característica desses sistemas (Figura 23).

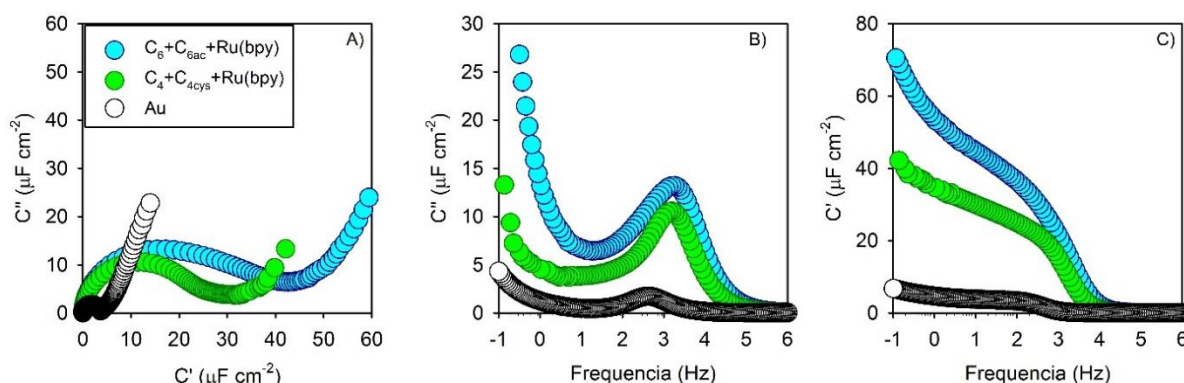


Figura 23. Análise por ECE para a funcionalização do sistema Ru(bpy) métodos I (azul) e II (verde) em comparação ao Au limpo. A) análises de Nyquist que permite a estimativa dos valores de capacitância redox nos valores onde fecha o semicirculo de relaxação formado. B) e C) mostram os gráficos de Bode de capacirância, onde é possível se estimar os valores da constante cinética k , a partir da retirada do valor de frequência nos pontos de *cutt-off* para o gráfico B.

Note que para os gráficos de Nyquist de capacitância na Figura 23A os semicírculos de relaxação aparecem evidenciando o processo de armazenamento de carga predominantes nesse tipo de sistemas. Observou-se que tanto para as funcionalizações I e II houve uma tendência em acumular carga em decorrência da formação de filmes eletroativos sobre a superfície do metal. Embora a magnitude da capacitância observada para os filmes com Ru(bpy) tenham apresentado valores menores do que aqueles obtidos para as monocamadas de 11fc (nas faixas de potencial de meia-onda obtidos por voltametria cíclica), a magnitude da capacitância para Ru(bpy) apresentou valores maiores do que os da dupla-camada elétrica para Au. Essa tendência poderia estar relacionada com valores de cobertura superficial menores relatadas, um problema geralmente encontrado como motivador do fato por outros trabalhos na literatura¹⁵², entretanto em uma análise mais detalhada feita por capacitância descobriu-se um comportamento particular alheio aqueles encontrados para 11fc em filmes de Ru(bpy). Observou-se um perfil da densidade de estados nesses sistemas com vários estados de energia ressonantes (Figura 24).

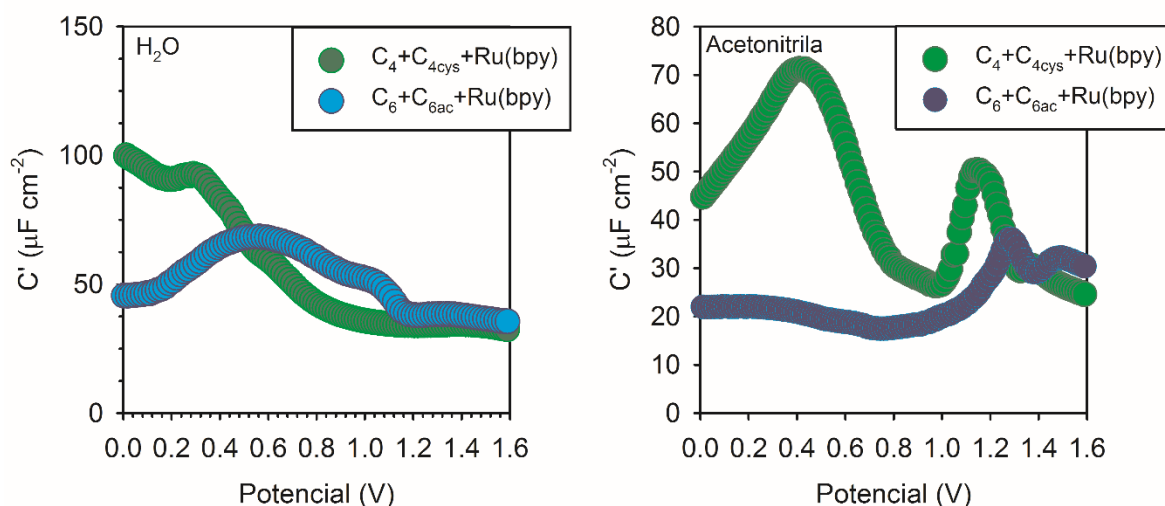


Figura 24. Análise de capacitância do tipo varredura de potencial. Nesse tipo de análise a frequência de 10,0 Hz foi fixada e uma faixa de valores de potencial entre a escara $-0,5\text{ V}$ até $2,0\text{ V}$ foi varrida em um total de 200 pontos. O resultado dessas análises é usado como parâmetro para a estimativa da densidade de estados redox dos sistemas Ru(bpy) método I (Azul) e II (Verde). As medições estão dispostas mostrando as análises realizadas nas soluções de NaClO₄ solubilizadas em água e acetonitrila, faz-se importante salientar que a escala para as análises em acetonitrila representam praticamente a metade da escala para os valores das medições feitas em solvente aquoso.

Nas análises de capacitância realizadas por varredura de potencial utilizou-se uma frequência fixa de 10,0 Hz, esse valor é escolhido com base na Figura 23C, na qual o valor de capacitância real tem seus valores maximizados nessa região de frequência. Ainda na Figura 23C, esse efeito de maximização de capacitância pode ser observado devido ao aparecimento de uma zona curva ao redor de 10^3 Hz o que indica o carregamento dos filmes nessa região, em outras palavras, em frequências menores do que esse limite espera-se um carregamento completo dos núcleos Ru dos filmes de Ru(bpy).

Foram calculados para os gráficos de Figura 24 as respectivas densidades de estados redox de cada situação bem como a cobertura superficial por meio das equações 29, 32 e 33. Para o caso I a cobertura superficial teve uma média de $\Gamma = 1,51(\pm 0,06) \times 10^{-10}$ moléculas/ cm^{-2} e para o caso II de $\Gamma = 1,61(\pm 0,05) \times 10^{-10}$ moléculas/ cm^{-2} ligeiramente superiores aos encontrados por voltametria cíclica, porém ainda muito próximos tratando-se de uma escala da ordem de 10^{-10} . Os valores de densidade de estados foram estimados em $g = 8,88(\pm 0,37) \times 10^{14}$ estados/ cm^{-2} e de $g = 9,43(\pm 0,30) \times 10^{14}$ estados/ cm^{-2} para as análises com C₆+C_{6ac}+Ru(bpy) e C₄+C_{4cys} em H₂O respectivamente, esses resultados estão bem próximos aos encontrados para os filmes de 11fc citados anteriormente. Para as medições em acetonitrila os valores de cobertura foram de $\Gamma = 7,58(\pm 0,56) \times 10^{-11}$ moléculas/ cm^{-2} e $\Gamma = 9,30(\pm 0,86) \times 10^{-11}$ moléculas cm^{-2} .

Note que a zona de potencial meia-onda para as análises I e II obtidas por voltametria encontram-se em uma faixa em que os valores de capacitância não encontram seus máximos segundo a análise da Figura 24. Em outras palavras, algumas faixas de potencial diferentes daquela de potencial de meia-onda apresentaram uma maior densidade de estados redox. Em decorrência deste fato realizou-se ainda outras análises em impedância/capacitância nos valores de potencial condizentes com a formação de picos nos gráficos da Figura 24.

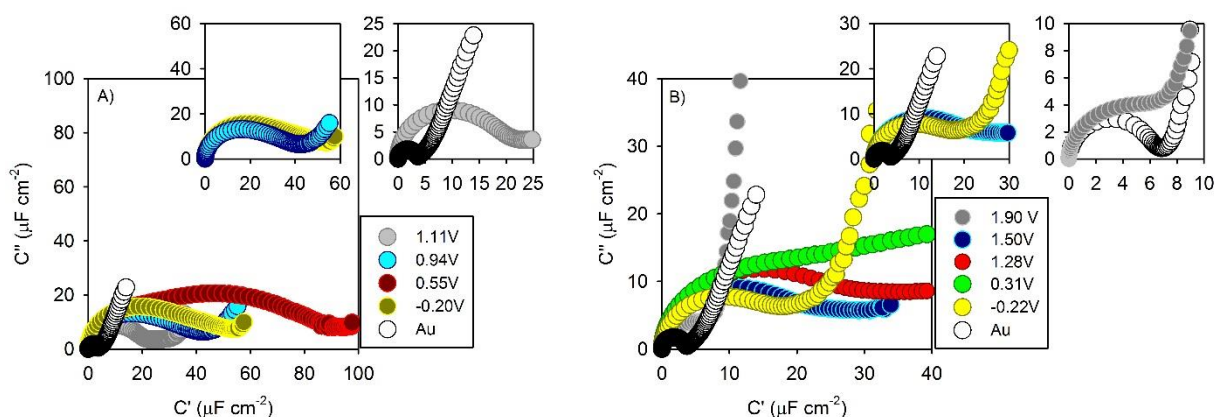


Figura 25. Aqui são apresentados os gráficos de Nyquist de capacitância para o caso I ($C_6+C_{6ac}+Ru(bpy)$). Na figura A) estão dispostos os gráficos obtidos em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $NaClO_4$ solvente aquoso. As análises do gráfico A) foram feitas em 4 distintos potenciais 1,11 V (Cinza), 0,94 V (Azul), 0,55 V (Vermelho) e $-0,20 \text{ V}$ (Amarelo) além da análise em Au nos gráficos em preto/branco (nesse caso utilizamos sempre o potencial formal do filme $[0,94 \text{ V}]$ para garantir que o ouro apresenta apenas a capacitância da dupla-camada). Já para a figura B) os valores foram adquiridos em meio a solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ $NaClO_4$ em acetonitrila. Para o caso B) 5 valores foram testados 1,90 V (Cinza), 1,50 V (Azul), 1,28 V (Vermelho), 0,31 V (Verde) e $-0,22 \text{ V}$ (Amarelo), Au também foi realizado em potencial de 1,28 V.

Foram utilizados desta forma valores de potencial elétrico visando observar os comportamentos de máxima e mínima densidade de estados. Nesse caso utilizou-se a comparação das análises com os valores de capacitância estimados para a dupla-camada elétrica em Au e para a capacitância obtida para os valores de $E_{1/2}$ determinados por voltametria (Figura 25). Observe pela Figura 24 que há formação de 3 picos mais nítidos no gráfico em azul, para a análise com a modificação de $C_6+C_{6ac}+Ru(bpy)$, que ficam nas regiões de $-0,20 \text{ V}$, $0,55 \text{ V}$ e $0,94 \text{ V}$, note também que na ao redor do potencial de $1,1 \text{ V}$ há uma região desacoplamento energético e por isso uma capacitância/densidade de estados baixa.

Utilizando os valores de pico e da região de desacoplamento citados anteriormente realizaram-se novas medições de impedância/capacitância das quais foram obtidos os perfis destacados na Figura 25. Observe que há uma tendência de aumento dos valores de capacitância nas regiões destacadas nas Figura 25B e Figura 25C, enquanto que para o gráfico na Figura 25A a capacitância obtida em $1,1 \text{ V}$ tende a um valor inferior aquele captado no potencial de

meia onda. Esse perfil de múltiplos estados energéticos com alta densidade de estados ou múltiplas zonas de energia para acúmulo de carga pela atividade redox é algo até então não observado antes, porém já se sabe que alguns trabalhos (utilizando compostos similares ao Ru(bpy)) tem relatado, por voltametria cíclica, a formação de mais de uma zona de oxirredução, condizentes com o relatado aqui^{153; 155; 156}.

Ainda no gráfico de Nyquist da Figura 25B para o potencial de 0,55 V, o perfil da curva de capacitância apresenta um formato similar a formação de um duplo-semicírculo, acredita-se que há indícios para afirmar a sobreposição de estados energéticos nessa região. Embora não haja referências que indiquem a formação de um novo estado de oxidação do Rutênio, dada a reação $Ru(bpy)^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru(bpy)^{2+}$, alguns autores tem relatado que o uso de diferentes pontes moleculares podem afetar a energia dos estados de oxirredução nesses sistemas provocando o aparecimento de múltiplas zonas redox¹⁵⁵, além disso, segundo Fay, N. et al.¹⁵⁶ a presença de ânions, tais quais PF_6^- presentes nas moléculas de Ru(bpy) testadas aqui, podem também afetar na oxidação do $Ru(bpy)^{2+}$ ocasionando uma multiplicidade de zonas de oxirredução, tais quais as que apresentamos anteriormente.

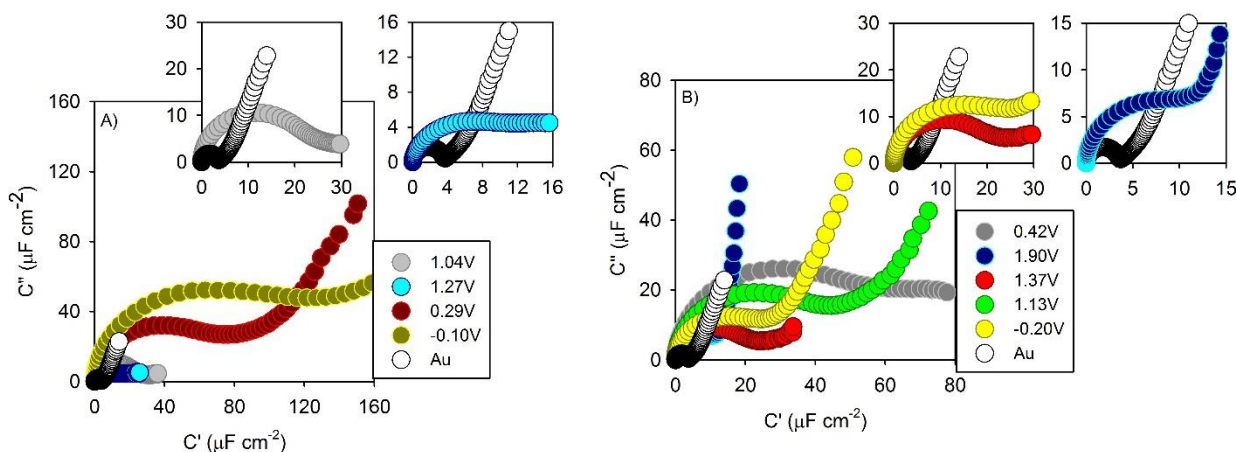


Figura 26. Gráficos de Nyquist de capacitância para o caso II (C4+C4cys+Ru(bpy)). Na figura A) estão dispostos os gráficos obtidos em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaClO_4 solvente aquoso. As análises do gráfico A) foram feitas em 4 distintos potenciais 1,04 V (Cinza), 1,27 V (Azul), 0,29V (Vermelho) e -0,10V (Amarelo) além da análise em Au nos gráficos em preto/branco (nesse caso utilizamos sempre o potencial formal do filme [1,04 V]). A figura B) teve seus gráficos adquiridos em meio a solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaClO_4 em acetonitrila. Os potenciais elétricos vs Ag/AgCl escolhidos no total de 5 valores foram testados em 0,42 V (Cinza), 1,90 V (Azul), 1,37 V (Vermelho), 1,13 V (Verde) e -0,20V (Amarelo), Au também foi realizado em potencial de meia-onda do sistema.

Foram realizadas também, segundo o mesmo critério estabelecido para as análises do tipo I, medições em capacitância para 3 pontos de potencial elétrico nas análises do tipo II, correspondentes a uma maior densidade de estados observados na Figura 24 (gráfico em verde). O que se notou foi um comportamento proporcional em relação as curvas de capacitância nas

Figura 25 e Figura 26 para com os valores da densidade de estados da Figura 24. No caso das análises do tipo II as regiões de potencial de $-0,10\text{ V}$ foram observados valores de capacitância de $157,4\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$, bem maiores do que aqueles apresentados nas análises do tipo I (os valores obtidos pelas análises de capacitância para as situações do tipo I e II estão descritos na tabela 5) e proporcionais aos obtidos para as análises com 11fc. No entanto, a capacitância apresenta valores bem menores em regiões de potencial ao redor de $1,27\text{ V}$. Esse valor de potencial comporta-se como uma janela não-faradaica, onde os processos de troca eletrônica não podem ocorrer, uma vez que os estados energéticos apresentam um fraco acoplamento eletrônico nessa região impossibilitando a reação redox. Essa situação tem sido relatada por trabalhos do grupo como janela de potencial “*redox-out*” e, nesse caso, tem como resposta apenas os valores das contribuições eletrostáticas do sistema, isto é, uma capacitância equivalente à da dupla-camada elétrica (Figura 20C).

5.3. Cinética e termodinâmica das SAMs, uma visão a partir da espectroscopia de capacitância

A discussão sobre cinética eletroquímica em eletrodos modificados por adsorção de sistemas auto-organizados é algo ainda não totalmente consolidado. Muitos trabalhos utilizam apenas o circuito de Randles para discutir as modificações superficiais em que moléculas não-eletroativas (como monocamadas impedimétricas) são adsorvidas à superfícies condutoras²¹. Outros até mesmo citam o mesmo tipo de circuito de Randles para explicar o efeito de monocamadas auto-organizadas eletroativas sobre a superfície de metais⁴. Embora o circuito de Randles seja uma forma geral utilizada para a representação de um ambiente eletroquímico de um eletrodo em face a uma solução, esse circuito não é adequado em uma interpretação mais completa da configuração físico-química apresentada pelas modificações com SAMs⁸⁵.

A princípio o que se nota na grande maioria dos trabalhos voltados ao estudo do efeito eletroquímico interfacial provocado pela modificação de eletrodos com SAMs é que não há uma concordância de interpretações sobre o estudo da cinética de transferência de elétrons através desses filmes. Por isso, muitos tipos de circuitos têm sido propostos com intuito de dar uma interpretação final de tal efeito^{4; 159; 160; 161}, porém o que se subintende é que cada caso de modificação química de eletrodos necessita ser tratado de modo individual.

No caso de sistemas eletroativos auto-organizados a ausência do efeito difusional é a diferença principal que direciona a interpretação do efeito de modificação superficial desses

sistemas. Diferentemente de sistemas em que as sondas redox estão dissolvidas em solução, aqueles em que a espécie eletroativa encontra-se presa à superfície não são limitados pela difusão das espécies redox nos processos de transferência de carga e a transferência de elétrons é regida pelos princípios que conduzem unicamente o tunelamento eletrônico quântico dos elétrons^{1; 21; 97}.

Uma aproximação bastante válida do efeito da modificação superficial de monocamadas auto-organizadas eletroativas sobre superfície de metais é a feita por Creager e coautores (Figura 27b)¹⁶¹ os quais introduziram um circuito equivalente capaz de modelar a dinâmica eletroquímica interfacial conduzida pela modificação proporcionada por SAMs eletroativas.

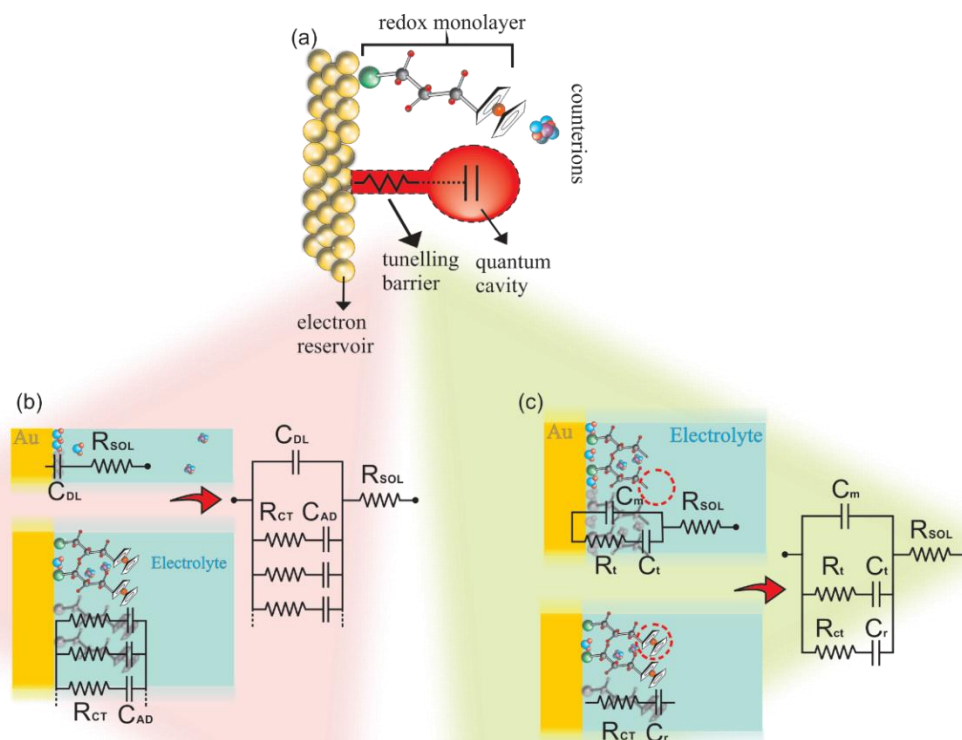


Figura 27 (a) uma representação esquemática das cadeias de alcanotióis contendo sondas redox ancoradas (SAMs) e imobilizadas através da estrutura molecular sobre a superfície do metal (reservatório eletrônico). Essa monocamada pode ser modelada como um reservatório quântico (com uma densidade de estados discretizada, DOS) conectada a uma DOS infinita (da placa/eletrodo metálica) via uma estrutura de ponte ou cadeia de alcanotiol (que denominamos barreira de tunelamento). (b) A resposta em impedância nessa ponte/fio mesoscópica pode ser modelada, de acordo com Creager e co-autores,¹⁴⁹ pelo uso de uma combinação em série da resistência da solução (R_{sol}) e de um braço composto por uma combinação em paralelo da capacitância da dupla-camada elétrica (C_{dl}) com uma combinação em série contendo um elemento capacitivo (capacitância de adsorção C_{AD}) e resistivo R_{ct} . O número de braços ($R_{ct}C_{AD}$) é correlacionado com um número indeterminado da constante de transferência de elétrons (k_r), tantas quantas forem necessárias para descrever o efeito de dispersão segundo as diferentes respostas cinéticas das subpopulações locais. (c) Considerando fatores de relaxação dipolar/iônica (migração de íons através das SAMs) um modelo mais completo/real pode ser representado usando a constante de tempo para tal efeito (τ_t), composta por uma combinação em série de R_t e C_t , como descrito por Góes et al.⁸⁵ Nesse circuito (que será denominado como Nbs) C_m representa a capacitância da monocamada, C_r a capacitância redox

(função de armazenamento que pode acessar a densidade de estados em um dado nível de energia) e o elemento de perda R_{ct} , ou a resistência à transferência de carga (barreira de tunelamento). Assim, uma vez que $C_r > C_i > C_m$, o termo redox domina a resposta capacitiva do sistema no potencial formal. Para uma não-idealidade da resposta capacitiva o elemento constante de fase (CPE) pode substituir o elemento capacitor ideal.

O trabalho de Creager e coautores baseia-se na ideia de que filmes eletroativos não apresentam uma cinética de transferência homogênea e de fato isso é bem visível experimentalmente pela utilização de elementos constante de fase para os *fittings* dos gráficos de impedância/capacitância nesses sistemas. Esse efeito tem sido relatado como uma influência de vários fatores molecular-estruturais e ambientes presentes em um experimento eletroquímico capazes de influenciar nas taxas da reação redox.^{100; 161} Segundo Creager, S.¹⁶¹ esse fenômeno é descrito como dispersão ou heterogeneidade cinética do processo de transferência, isto é, as populações de espécies redox adsorvidas não compartilham individualmente de uma igualdade nas taxas em que as reações de transferência ocorrem.¹⁶¹

Para contornar o problema, citado no parágrafo anterior, Creager propôs um novo modelo de circuito equivalente, o qual considera um conjunto indeterminado de subpopulações respondendo em tempos de relaxação individuais (Figura 27b).¹⁶¹ Para isso o autor considera em sua abordagem sobre a adsorção das monocamadas uma capacitância da dupla-camada elétrica (C_{dl}) condizente com o efeito natural da polarização da superfície do metal contra uma solução iônica, um elemento correspondente a resistência da solução (R_{sol}) e uma sequência em paralelo de vários elementos de pseudo-capacitância de adsorção (C_{AD}), efeito esse relacionado com o acúmulo de carga devido as reações faradaicas de transferência de carga dadas sobre as espécies adsorvidas, esse último termo fica ligado em série com uma R_{tc} , a resistência à transferência de carga (Figura 27b).

A abordagem fornecida por Creager demonstra, de forma prática, um ponto de vista válido na interpretação dos fenômenos eletroquímicos interfaciais em SAMs. Entretanto, sua perspectiva é limitada quando considera os efeitos decorrentes da fenomenologia mesoscópica típica da formação de filmes SAMs. Por exemplo, alguns pontos importantes na análise do efeito interfacial de tais filmes, dizem respeito ao efeito da dupla-camada elétrica que, como vimos na seção 3.1.3., não apresenta a mesma natureza e magnitude daquela definida para Au limpo, na verdade esse elemento sofre agora influência da organização de espécies orgânicas sobre o metal (a formação do filme auto-organizado), o que acaba resultando, pelo que foi considerado aqui, em uma C_m (Figura 27c).

Outro ponto importante ausente na modelagem de Creager é que existe um efeito dielétrico/iônico ($\tau_t = R_t C_t$) eletrostático em sistemas eletroativos auto-organizados capaz de influenciar as taxas das reações redox^{85; 158}. Esse termo pode ser apresentado como um efeito de relaxação próprio (definida no circuito da Figura 27c), mas que necessita ser considerado na interpretação do sistema, uma vez que tem a capacidade de influenciar nos níveis de energia moleculares dos centros redox em SAMs e consequentemente a cinética de transferência de elétrons.

O efeito resumido como τ_t presentes em SAMs tem sido relatado em outros trabalhos, por exemplo, Ikeda, S. e Oyama, N.,¹⁶² que demonstraram que a atividade redox em automontagens poliméricas de siloxano-ferroceno foram fortemente dependentes das espécies aniônicas dissolvidas em meio a solução de NaClO₄. Porém, esse efeito aniônico acaba sendo propiciado devido a uma desordem estrutural presente no empacotamento de cadeias auto-organizadas, essa desordem pode promover aberturas estruturais em que os ânions podem se alojar e, deste modo, causar um efeito de pareamento iônico capaz de influenciar as taxas de transferência eletrônica¹⁶³ e a capacidade termodinâmica de armazenamento pelos estados energéticos. Somado a isso, a utilização de diferentes pontes estruturais moleculares, como aquelas baseadas em estruturas peptídicas¹⁴, poliméricas¹⁶², ou formadas por quinonas¹⁶³, por exemplo, podem apresentar taxas cinéticas distintas mesmo que os núcleos redox permaneçam à distâncias similares da superfície do condutor, uma indicação tácita da influência estrutural da ponte molecular na taxa de transferência de elétrons em sistemas eletroativos auto-organizados.

Nosso grupo tem realizado pesquisas com monocamadas auto-organizadas evidenciando que esse efeito de relaxação/polarização dielétrica e iônica pode ser entendido como a adição de um novo elemento de relaxação (τ_t)⁸⁵. Sabe-se que a presença de qualquer adsorbato à superfície de um metal causaria um efeito de resistência natural, além de uma nova configuração e redistribuição de cargas local respondendo como um elemento de resistência à passagem de elétrons através da sua estrutura (R_t) e outro de polarização de seus constituintes moleculares pela imposição do campo aplicado e pela ambientação com outros íons da vizinhança (C_t)⁸⁵.

Durante as análises conduzidas neste trabalho percebeu-se que a lógica estabelecida anteriormente é bastante válida dentro de uma interpretação eletroquímica para SAMs eletroativas. Por isso, foram consideradas as suposições inferidas no parágrafo anterior para

apresentar um novo circuito equivalente (circuito nanobionics - Nbs) capaz de simplificar a dinâmica eletroquímica interfacial de filmes eletroativos auto-organizados sobre superfícies de Au (Figura 27c). Assim, utilizando a perspectiva da espectroscopia de capacitância foram realizados *fittings* das análises de capacitância para os sistemas com 11fc e para a imobilização do complexo com Ru(bpy) nas situações I e II. Para o caso com 11fc foi possível realizar uma comparação válida de nossos ajustes com os idealizados por Creager para os dados obtidos nas análises em capacitância como mostra a Figura 28. Note que cada circuito utilizado nos *fittings* está estabelecida na Figura 27b (Creager) e Figura 27c (circuito Nbs).

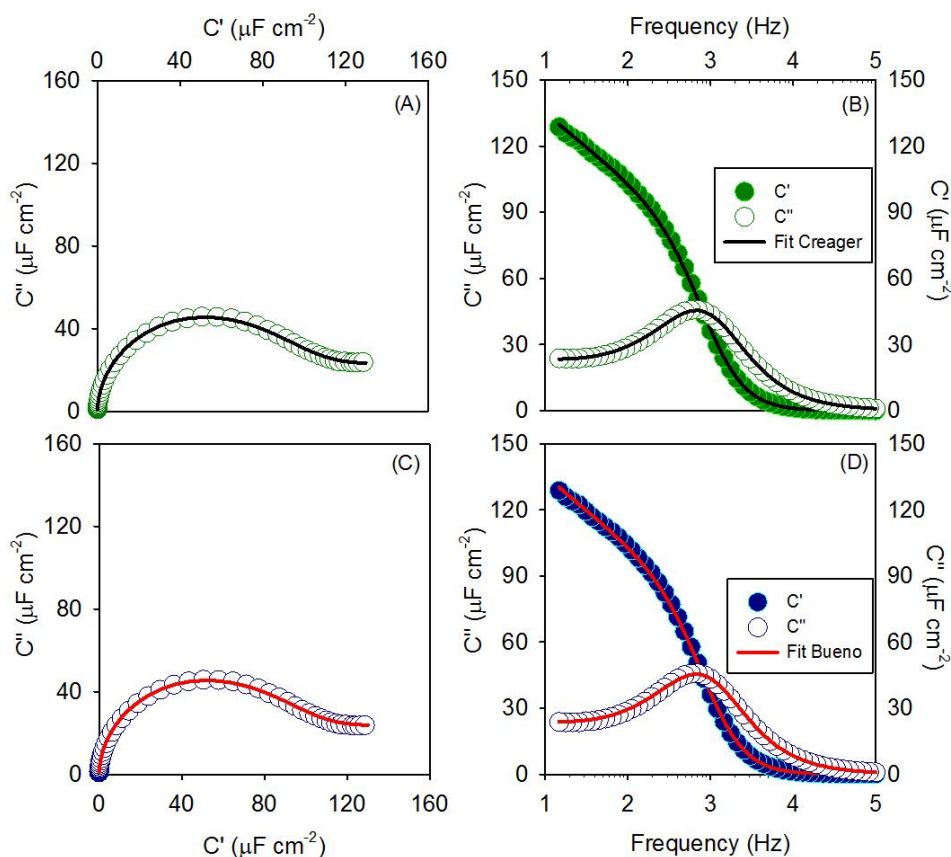


Figura 28 Os gráficos (A) e (B) são dados que correspondem a análise de ECE em filmes de 11fc ajustados/simulados (*fitting*) pelo modelo de circuito proposto por Creager e co-autores. Enquanto que (C) e (D) correspondem aos ajustes realizados utilizando o circuito Nbs. Os circuitos utilizados para os ajustes estão demonstrados nas Figura 27b e Figura 27c, respectivamente.

Basicamente não há dentro do ponto de vista prático, diferenças entre ambos os parâmetros para o ajuste dos dados pelo circuito Nbs e o de Creager (Figura 27) e, nitidamente, ambos se mostram igualmente suficientes para o ajuste dos valores em ECE. Foram obtidos valores de $\chi^2 \sim 0,0067$ ($\pm 0,0003$), enquanto os erros para os parâmetros dos circuitos ficaram em menos de 10% em todos os casos para o Circuito Nbs. O que difere ambas perspectivas é a interpretação dos fenômenos interfaciais eletroquímicos, uma vez que a abordagem de Creager

apresenta caráter generalístico do problema promovendo uma interpretação decorrente unicamente de uma atividade cinética não homogênea dos núcleos redox confinados à superfície. Por outro lado, o circuito defendido aqui demonstra consonância com teorias já consagradas de Marcus-Buttiker as quais consideram um quadro bem mais completo e realístico da cinética de transferência de elétrons através das SAMs. Os valores experimentais de cada variável relacionada com os processos eletroquímicos e definidos em cada circuito foram calculados e encontram-se na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 Elementos do circuito eletroquímico de impedância/capacitância medidos em SAMs (11fc) obtidos pelo fitting das metodologias de Creager e de Nbs.

Parâmetro	Fitting Creager	Fitting Nbs
$R_s (\Omega)$	50,80 ($\pm 6,37$)	50,80 ($\pm 4,44$)
$R_t (k\Omega)$	—	74,30 ($\pm 10,71$)
$R_{tc} (\Omega)$	7,35 ($\pm 0,62$)	7,01 ($\pm 0,74$)
$C_{dl} (\mu F)$	0,13 ($\pm 0,004$)	3,88 ($\pm 0,07$)
$C_m (\mu F)$	—	0,04
$C_t (\mu F)$	—	0,76
$C_{ad}/C_r (\mu F)$	6,47 ($\pm 0,49$)	6,46 ($\pm 0,47$)
$k_r (x10^4 s^{-1})$	2,21 ($\pm 0,19$)	1,05 ($\pm 0,07$)

A partir dos dados contidos na tabela 5 e de acordo com os ajustes feitos as análises de capacitância foram estimados valores de k entre $1,05 \times 10^4 s^{-1}$ e $2,21 \times 10^4 s^{-1}$ segundo as metodologias de cada circuito descrito. As informações experimentais adquiridas por ECE para o cálculo de k demonstraram conformidade quando comparados a outras situações experimentais similares. Por exemplo, Smalley e co-autores¹⁰⁴ reportaram valores de $k = 1.2 \times 10^4 s^{-1}$ medidos para filmes eletroativos através da técnica de salto de temperatura induzida a laser (*laser induced temperature jump technique* – ILIT), enquanto Weber, Hocket e Creager¹⁶⁴ citaram valores de $k = 1.5 \times 10^4 s^{-1}$ obtidas via análises de voltametria de alta velocidade, contendo uma mistura de tióis com espessura semelhante (11-(mercaptoalquil)ferrocenocaboxamida).

Foram realizadas também análises de voltametria de alta velocidade para a estimativa dos valores de k , baseadas no formalismo de Laviron¹⁰² para calcular um valor de $k = 82 \text{ s}^{-1}$, assim como $\alpha = 0.59$ (Figura 17C). Se atribui essa diferença de valores a fatores como a queda de potencial (iR) e polarizabilidade iônica/dielétrica nas SAMs, as quais não são eliminadas em última análise pelo método de Laviron.

As análises em Ru(bpy) também foram submetidas a tratamento de dados segundo os mesmos critérios utilizados anteriormente, foram aplicadas a esses filmes o mesmo circuito utilizado para os sistemas com 11fc. A funcionalização dos filmes sobre os eletrodos de ouro

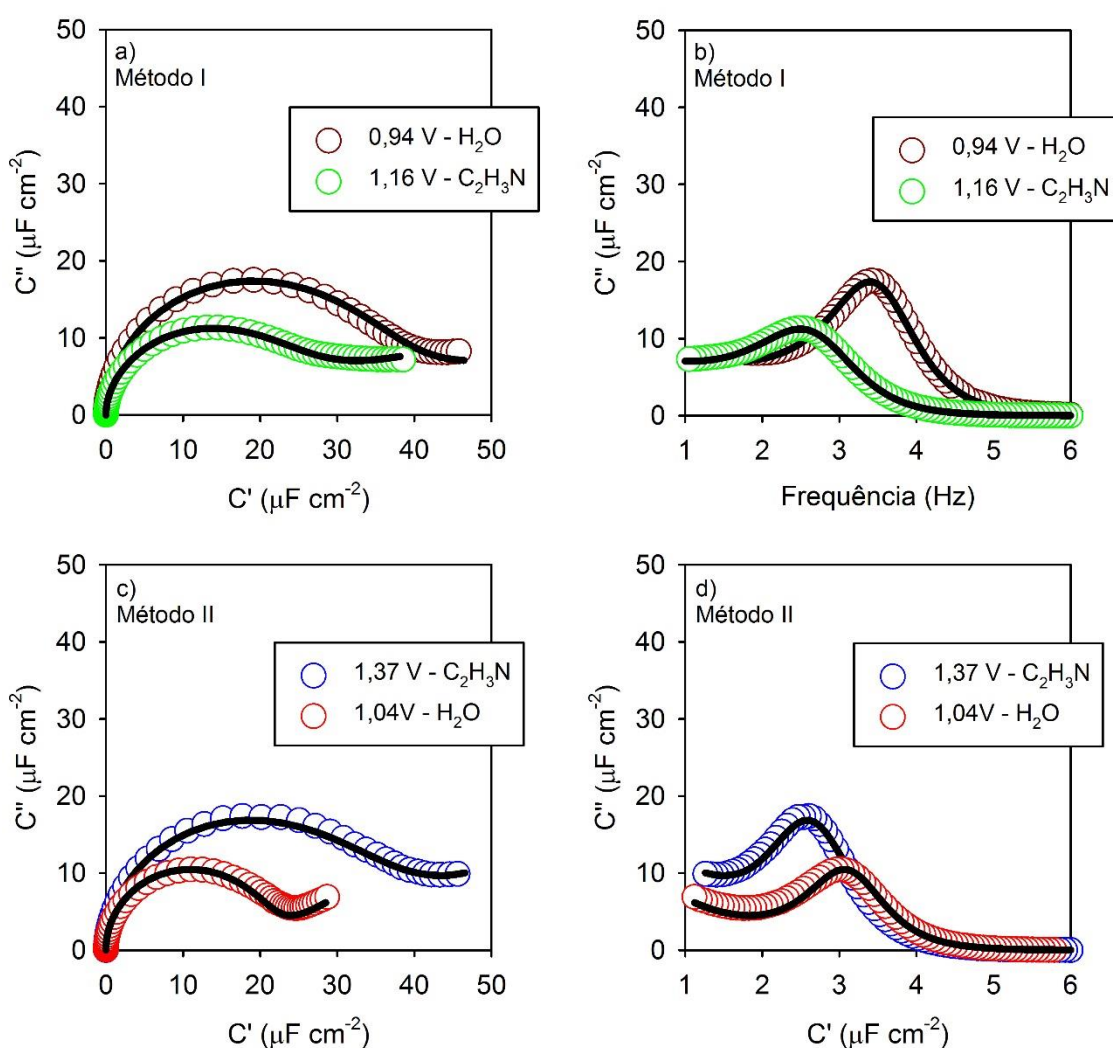


Figura 29 *Fittings* realizados sobre as análises de Ru(bpy) medidos em potencial de meia onda. O modelo de circuito utilizado para os ajustes foi o mesmo representado na figura 21c. Foram comparados nas Figuras a e b as análises realizadas segundo a imobilização proposta pelo método I nos quais $\text{C}_6 + \text{C}_{6ac} + \text{Ru(bpy)}$ foram adsorvidos sobre ouro. Nos casos c e d as análises do método II com $\text{C}_4 + \text{C}_{4cys} + \text{Ru(bpy)}$ foram analisadas. Nas figuras a e c foram apresentados os gráficos de Nyquist de capacitância para os métodos I e II enquanto que para as figuras b e d os gráficos de Bode da capacitância imaginária estão dispostos para os mesmos métodos. As análises estão dispostas em cor vermelho escuro para análises do método I feitas em solvente aquoso e em verde para o mesmo método em acetonitrila, já para o caso II

os gráficos em vermelho vivo para análises em água e em azul para solvente acetonitrila. Os *fittings* apresentados foram realizados apenas para os potenciais de meia onda de cada situação, como exibido nas legendas de cada figura.

Em todas as situações testadas as análises de *fittings* pelo circuito Nbs foram adequadas na previsão e ajuste dos dados de obtidos por espectroscopia de capacitância para as funcionalizações com Ru(bpy) como mostra a Figura 23. Foram estimados valores de $\chi^2 \sim 6,4 \times 10^{-4}$, além de erros abaixo de 17% para todos os parâmetros do circuito, o que mostra que esse modelo se provou bastante eficiente para interpretar a modificação superficial por sistemas auto-organizados eletroativos sobre a superfície de metais. Percebeu-se que a mudança do solvente para esses sistemas tem influência na cinética de transferência eletrônica podendo afetar a densidade de estados e consequentemente a capacidade de acúmulo em cada situação (veja os valores dos elementos calculados pelos *fittings* listados na Tabela 6).

Tabela 6. Dados obtidos para os parâmetros eletroquímicos das análises em Ru(bpy) método I e II para os solventes água e acetonitrila através da abordagem de espectroscopia de capacitância. Valores obtidos para a situação de aplicação de potencial de meia-onda (encontrados na tabela 4).

	Método I		Método II	
	<i>H₂O</i>	<i>C₂H₃N</i>	<i>H₂O</i>	<i>C₂H₃N</i>
<i>R_s</i> (Ω)	74,2	781,1	125,6	593,2
<i>R_t</i> (Ω)	2900,0	2360,0	501,3	217,6
<i>R_{tc}</i> (Ω)	6,8	26,2	11,7	18,5
<i>C_m</i> (μF cm ⁻²)	0,9	1,3	0,1	1,8
<i>C_t</i> (μF cm ⁻²)	3,2	1,8	2,4	3,0
<i>C_r</i> (μF cm ⁻²)	38,0	21,3	27,3	44,1
<i>k</i> (s ⁻¹)	2623,2	403,7	1072,3	403,7
<i>Γ</i> (10 ⁻¹⁰ mol./cm ⁻²)	1,5	0,8	1,6	0,9

Pelos dados contidos na tabela 6 e na figura 23 é possível afirmar que há consistência dos valores obtidos para os parâmetros físico-químicos em relação aos valores para 11fc. Os valores de resistência de solução e de transferência de carga para as análises em solvente aquoso para Ru(bpy) apresentaram valores muito similares aos obtidos em 11fc, assim como os valores de *C_m* e *C_t*. Além disso, a constante cinética *k* para esses sistemas está próximo aos valores encontrados para sistemas auto-organizados eletroativos adsorvidos sobre a superfícies de

metais^{2; 104; 161}. Adicionalmente, os graus de cobertura Γ encontrados também se assemelham aos valores padrão relatados pelos principais autores que estudam o tema, isto é, coberturas superficiais da ordem de 10^{-11} e 10^{-10} moléculas cm^{-2} , para sistemas eletroativas auto-organizados^{84; 105}. Em suma, por comparação entre dados é possível afirmar que houve uma boa imobilização e funcionalização dos compostos Ru(bpy) sobre os eletrodos de Au, bem como um bom empacotamento do filme, fator fundamental na qualidade e reprodutibilidade das análises eletroquímicas.

Um ponto importante na interpretação das SAMs eletroativas é que a cinética de transferência de elétrons para esses sistemas não segue a tendência tradicional de Nernst, isso se explica uma vez que não há espécies dissolvidas em solução e, portanto, não há gasto energético para o deslocamento dos íons em termos de difusão, segundo a lei da ação das massas. Isso implica que os únicos parâmetros que influenciam as taxas das reações são aqueles de origem quântica, que no caso das SAMs estão associados a distância entre os núcleos redox que pode ser controlada pela espessura das cadeias moleculares que compõe esses filmes, a composição química/estrutural das moléculas que formam a ponte molecular entre os núcleos redox e as condições ambientes como temperatura e dieletricidade do meio.

Estes fatores supracitados foram levados em conta na escolha das pontes moleculares que ligam os complexos de Ru(bpy) à superfície de Au. No caso da escolha da funcionalização pelo método I, na qual uma camada mista de C₆ e C_{6ac} foram utilizadas e a molécula tiolada C_{6ac} foi escolhida pois contém em sua composição química/estrutural um anel piridínico (ver seção de materiais e métodos).

Dentro da área de bioeletrônica molecular compostos à base de anéis aromáticos são conhecidos por apresentarem uma menor resistividade à passagem de elétrons podendo ser compostos com alta capacidade de condutância. Esse fator é de grande interesse na área, pois sinaliza uma mimetização de ambientes moleculares biológicos os quais são regulados por transferência de carga a longas distâncias, por exemplo, as cadeias de DNA podem conduzir o sinal eletrônico a distâncias dezenas de vezes maiores do que moléculas lineares simples^{165; 166}.

Nesse contexto é que estão presentes as piridinas, moléculas orgânicas conhecidas por serem mediadoras de reações de oxi-redução biológicas, seu anel aromático apresenta 3 ligações π -stack, esse formato de conexão apresenta um menor gap entre as energias entre HOMO e LUMO em relação a compostos que contém apenas ligações simples, deste modo

moléculas compostas de piridinas são capazes de diminuir a energia de barreira existente entre os núcleos metálicos e proporcionar assim uma ponte molecular com capacidade elevada na condutância de elétrons^{57; 167; 168}.

O que foi notado aqui em uma análise inicial sobre a capacidade de cada ponte molecular escolhida (para os métodos I e II) é que de fato a constante cinética de transferência de elétrons k apresentou valores superiores para o caso I em que a presença da ponte com anel piridínico esteve presente para as análises em meio aquoso. Além disso, mesmo o caso I apresentado cadeias com espessuras maiores em relação ao caso II os valores de k foram idênticos na medição feita em acetonitrila como solvente, demonstrando. Os valores de k contidos na tabela 6 foram extraídos dos gráficos de Bode para capacitância imaginária, em que o pico de relaxação contém a informação da constante como já mencionado anteriormente e também exibido pela Figura 15B. Essa observação nos levou ao interesse da investigação da capacidade de condutância dessas moléculas, assim foram feitas análises mais aprofundadas nesses sistemas em que utilizou-se a ECE para o cálculo da condutância G desses sistemas.

5.4. Uma análise mesoscópica da condutância em SAMs eletroativas

O diferencial na interpretação oferecida por esse trabalho está no enfoque dado ao caráter mesoscópico de sistemas SAMs, nessa escala os fenômenos ligados à transferência de elétrons respondem mutuamente, tornando complexo o tratamento de dados por técnicas eletroquímicas do tipo DC. Porém, a análise a partir de técnicas tempo-dependentes (AC), como é caso da espectroscopia de capacitância/impedância, permite uma visualização individual dos fenômenos em escalas de tempo distintas, quesitos úteis na avaliação dos fenômenos eletroquímicos em escalas moleculares. Uma abordagem válida do problema consiste na avaliação da aplicação de um potencial oscilante sobre um condutor em regime macroscópico, este irá apresentar uma resposta em relaxação devido ao excesso de carga que é dada pela constante de tempo $\tau = RC$, porém para esse regime a relaxação da resistência é tomada tipicamente como uma resistência DC, nesse caso a resistência é quase sempre considerada como um elemento dependente unicamente das características de cada material e independente do tempo^{xv}. Por outro lado, a resistência de um sistema molecular de condução (mesoscópico)

^{xv} Nesse caso a resistência/condutância ($R = G^{-1}$) em regime macroscópico é estabelecida segundo a equação $R = \rho L/A$, em que a resistividade ρ é um parâmetro unicamente dependente da natureza do material. Entretanto, em regime mesoscópico as interações do elétron devido sua natureza de onda e de interações mutuas apresentam caráter dinâmico, assim nessa escala o fator ρ apresenta variações dependente da distância entre os portadores.¹⁶⁹ No caso de experimentos em que somente os elétrons nas proximidades da energia de Fermi contribuem para o

não responde da mesma maneira, segundo Buttiker em baixas frequências o espectro de flutuações de carga está precisamente relacionado com a relaxação de resistência de carga.¹⁶⁹ Uma vez que a transferência de carga através de sistemas mesoscópicos do tipo SAMs eletroativas não pode apresentar um transporte do tipo balístico^{xvi}, mas sim dependentes de uma associação entre a capacitância e a resistência, então essas são dependentes de uma probabilidade de transmissão descrita pela razão dada entre a matriz de espalhamento (um fator que determina a não-idealidade da condução) e a energia tempo-dependente, segundo o princípio fundamental de Landauer¹⁶⁹.

$$R_{tc}^{-1} = G_{ct} = G_0 T \quad (55)$$

Em que $G_0 = 2e^2/h$ é a condutância quântica ideal para um canal quântico. Sinteticamente a assinatura eletroquímica de um sistema redox-molecular, tal qual as SAMs, respondem segundo um carregamento redox (C_r) correspondente aos estados moleculares acessados energeticamente¹⁰⁰, assim a resposta em termos de corrente AC apresenta um elemento de perda (R_{tc}) acoplado e que está contido dentro da análise da corrente tempo-dependente segundo a relação para o tempo de relaxação redox $\tau_r = R_{tc}C_r$.

Considerando os elementos mencionados no parágrafo anterior e dentro da perspectiva experimental, uma forma bastante conveniente de interpretar os dados em impedância é associá-la à resposta em admitância (Y^*), o princípio físico estabelece que a admitância é o inverso da impedância ($Y^*(\omega) = [Z^*(\omega)]^{-1} = j\omega C^*$), assim uma das componentes dessa grandeza denota a relação corrente/potencial em termos de condutância $G(\omega) = Z'^{-1}(\omega) = Y'(\omega) = \omega C''$ (aqui a admitância real [Y'] se relaciona com o inverso da impedância real, isto é, o inverso da resistência, em termos de espectroscopia de capacitância esse termo é a própria componente imaginária)^{xvii}.

processo de transferência/transporte esse comprimento pode ser associado ao tempo de relaxação de fase do sistema.

^{xvi} Um condutor do tipo balístico ou um transporte balístico refere-se a um fenômeno de transmitância ideal no qual a probabilidade de transmissão (T) da equação fundamental de Landauer apresenta valor hipotético de 1.

^{xvii} A admitância imaginária está correlacionada com um termo denominado susceptância (B) que obviamente denota a associação com a reatância, nesse caso capacitiva, como já demonstrado nas relações com a impedância na seção introdutória do trabalho.

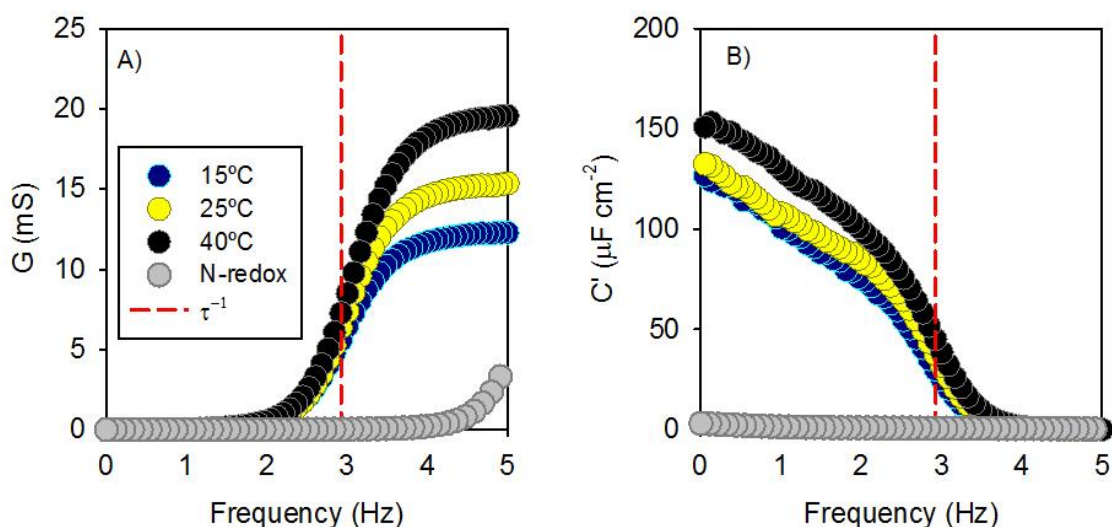


Figura 30 Os gráficos das figuras (A) e (B) mostram os diagramas de Bode para a função condutância AC [$G(\omega) = Y'(\omega) = \omega C''$] e para a capacitância real. (A) indica a admitância dos elétrons para os centros eletroquímicos/redox através da região da ponte (cadeia carbônica) conforme ilustração da figura 7a. Note que a condutância/capacitância foram medidas frente a variação de temperaturas e também medidas em janela de potencial não-redox (cinza). Além disso, foi traçada uma linha vermelha tracejada indicando a região de frequência ressonante ($\tau_r = R_{tc}C_r$) em que os valores de G podem ser associados a constante cinética k_r (para esse caso $G \rightarrow G_r$).

Para os experimentos com 11fc foi feita uma comparação com base na variação da temperatura, visando demonstrar a dependência entre esta grandeza e o fenômeno de transporte/transferência de elétrons através da ponte molecular formada, essa observação é útil como informação adicional sobre o mecanismo físico operante do processo redox. Essencialmente os processos eletroquímicos são termicamente ativados, assim fica demonstrado sucintamente a relação entre os dados obtidos experimentalmente para os valores de condutância (Figura 25c) com a teoria de Marcus (teoria do estado de transição).

Recentemente, publicamos um material que define a relação existente entre a condutância molecular de monocamadas eletroativas e o preenchimento energético dos estados redox representados pela densidade de estados¹. Esse trabalho baseou-se em teorias já consagradas sobre condutância molecular em sistemas mesoscópicos e fundamentados nos princípios de Marcus-Landauer-Buttiker¹⁶⁹. Essa abordagem em espectroscopia de capacitância foi utilizada correlacionando os valores baseados no tempo de relaxação redox valendo-se deste modo das equações propostas por Buttiker.

De forma sintética a teoria de Buttiker se baseia em relacionar a matriz de espalhamento (s) com um elemento que mede a fase total na qual um portador acumula carga a partir da entrada até a saída da cavidade (ϕ_n), em que $s = e^{i\phi_n}$, em outras palavras, a transmissão da carga se correlaciona ao acúmulo para cada canal quântico¹⁶⁹. Uma vez que ϕ_n pode representar

a transição de fase do momento de residência da carga para cada canal quântico, então a densidade de estados pode ser reescrita como $g(\bar{\mu}) = (1/2\pi) \sum_n d\phi_n/d\bar{\mu}$, em que a relação $\tau_n = \hbar d\phi_n/d\bar{\mu}$ é o tempo em que a carga do n-ésimo canal leva para atravessar o condutor (diretamente relacionado com a probabilidade de transmissão), ou também associada com a frequência transiente eletroquímica, assim, o formalismo de Landauer pode ser representado como.^{1; 169}

$$G = G_0 \frac{[\sum_n \tau_n]^2}{\sum_n (\tau_n)^2} \quad (56)$$

Em suma a probabilidade de transmissão T está associada ao tempo em que a carga reside durante a transmissão nos níveis de energia dos estados redox. Em decorrência disto se pode associar a constante de tempo τ_n à ocupação dos estados redox por¹:

$$C_r(\bar{\mu}) = e^2 \frac{dN_r}{d\bar{\mu}} = \left(\frac{1}{2\pi}\right) \sum_n \frac{d\phi_n}{d\bar{\mu}} = \frac{e^2}{h} \sum_n \tau_n \quad (57)$$

Assim, a condutância G em um sistema mesoscópico está diretamente associada a densidade de estados eletroquímica (N_r) comunicantes com os estados do eletrodo. Em termos experimentais relacionamos a função de capacitância complexa com a constante de tempo de relaxação redox, para então associarmos as funções de C_r e G_r .

$$C^*(\omega) = \frac{C_r}{1 + j\omega\tau_r} \quad (58)$$

Isso implica que em valores grandes de tempo (isto é, quando $\omega \rightarrow 0$), C_r domina as atividades do sistema enquanto G_r tende a valores muito baixos (quando a transmitância é zerada em baixas frequências). O comportamento inverso também é esperado, isto é, quando a frequência tende a valores muito elevados os valores de G_r são maximizados e C_r tende a nulidade, como exposto na figura 24a e 24b.

Baseado nos conceitos previamente estabelecidos, é possível utilizar as associações feitas entre a teoria do transporte/transferência de elétrons com os princípios fundamentais da teoria de Marcus para a constante de transferência de elétrons ($k = G_{tc}/C_r = Ae^{-\Delta G^\ddagger/k_B T}$), na qual $\Delta G^\ddagger$ é a energia livre de ativação e A é um fator pré-exponencial relacionado com o acoplamento eletrônico, as outras constantes tem seus significados habituais.

O ponto chave nesse tratamento está na relação entre a energia livre de Gibbs e a imposição da energia potencial ao eletrodo em que $\Delta G^0 = -e\Delta V = -e(V - V_0) = E_r - \bar{\mu}$. Isso permite reescrever a relação para a energia de ativação como $\Delta G^\ddagger = [\lambda \pm (E_r - \bar{\mu})]^2 / 4\lambda$, isto é, a energia de ativação de Marcus está associada ao acoplamento entre os níveis de energia eletroquímico e o potencial elétrico controlável. Assim, no valor de equilíbrio em que $E_r = \bar{\mu}$ então $\Delta G^\ddagger = \lambda/4$ e a condutância G_r (no ponto de frequência ressonante – figura 15B) pode ser expressa em termos do princípio de Marcus.

$$G_r = AC_r e^{-\lambda/4k_B T} \quad (59)$$

Uma vez que a condutância para o processo redox é estabelecida pelo inverso da resistência de transferência de carga $G_r = 1/R_{tc}$ então é possível estabelecer que na frequência de ressonância (Figura 15B) a escala de tempo do processo redox pode ser escrita como $\tau_r^{-1} = G_r/C_r$ e assim $k_r = G_r/C_r$ (Figura 25c), isto permite associar à condutância G aos gráficos de C'' (Figura 25b) e ao termo da constante heterogênea de transferência de elétrons $k_r = \tau_r^{-1}$ (Figura 25a e 25c).¹

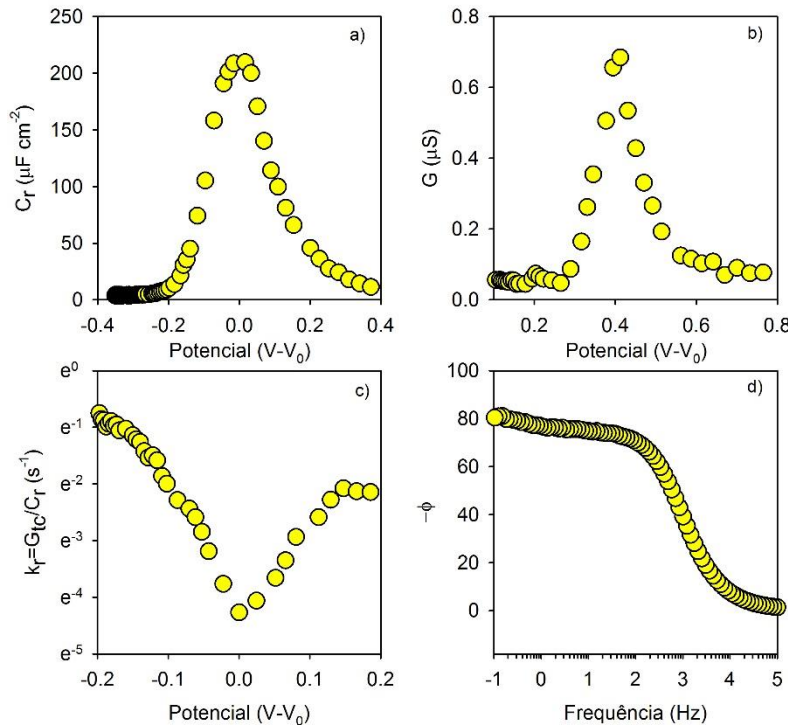


Figura 31 (a) Capacitância redox em função do potencial (energia) para a funcionalização do filme de 11fc em uma frequência de 0.1 Hz. (b) A condutância molecular do filme baseada na função de admitância relacionada à capacitância imaginária ($G(\omega) = \omega C''$) em função do potencial aplicado. (c) O espectro de $k = G_r/C_r$ varrido em função do potencial, em acordo com o princípio de Marcus, a qual prediz um comportamento da energia de ativação mínima no momento do acoplamento do potencial do eletrodo e das sondas confinadas. (d) a fase ϕ em função da frequência.

Sendo assim, segundo a equação 42 acima, a energia de reorganização λ pode ser obtida experimentalmente pela aplicação da ECE, nesse caso um comportamento linear de $\ln G_r$ pelo inverso da temperatura absoluta ($1/T$) é esperado (Figura 26a).

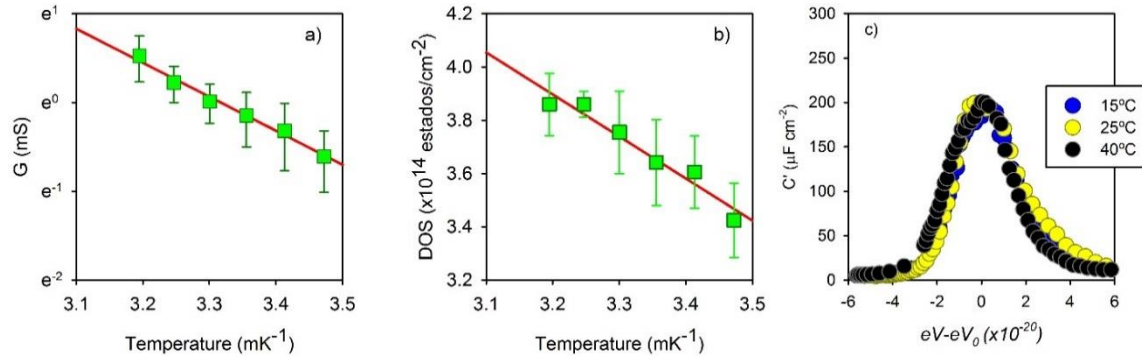


Figura 32 (a) O log da condutância (G_r) para as camadas de 11fc em função do inverso da temperatura (em Kelvins). Aqui notamos a dependência linear do log de G_r em relação a temperatura, indicando a conexão entre esta e a energia de reorganização de Marcus (nesse caso calculada em cerca de $1,2 \sim \text{eV}$).¹ (b) O valor da densidade de estados total (pela integração da Gaussiana de capacitância pela energia, eV) em função da variação das temperaturas (entre 15°C a 40°C). (c) Análise de C' em função do varrimento do potencial elétrico (aqui representado como energia, $E = -eV$, em que a varredura, V , foi normalizada em referência do valor de potencial formal V_0 e em função do valor de carga elementar) medida em uma faixa de diferentes temperaturas.

O alinhamento energético correspondente a igualdade $E_r = \bar{\mu}$ permite o acesso de G_r através da associação com a capacitância redox do sistema e à constante heterogênea de elétrons. Os valores de energia de reorganização que foram estimados por meio de ECE ficaram em torno de $(\sim 1,0 \pm 0,2 \text{ eV})$ ¹ muito próximos a outros já reportados em aproximações teóricas ($0,94 \text{ eV}$)¹⁷⁰ e experimentais ($0,85 \text{ eV}$).³ Em acordo com as equações já estabelecidas e os princípios teóricos expostos nos trabalhos de Buttiker, se pode finalmente assimilar que a condutância em um sistema mesoscópico do tipo SAMs é uma medida dependente da ocupação dos estados e do acoplamento energético entre a base metálica e os elementos redox confinados.

$$G_r(\bar{\mu}) = \frac{Ae^2 N_r}{k_B T} f(1 - f) e^{-\Delta G^\ddagger / k_B T} \quad (60)$$

O acoplamento dos níveis de energia e a frequência ressonante dentro de uma análise AC são os fatores que determinam a condutância molecular em monocamadas auto-montadas eletroativas. Assim, finalmente a partir do desenvolvimento da análise de condutância a partir dos espectros de capacitância obtidos é possível aplicar essa abordagem teórico-experimental aos sistemas Ru(bpy).

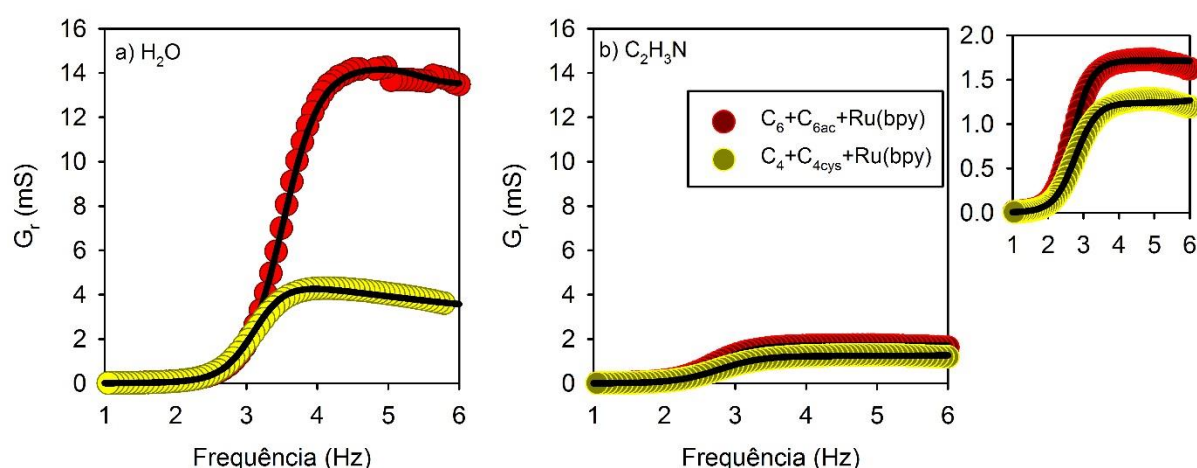


Figura 33 Gráficos de condutância G_r para os sistemas Ru(bpy) funcionalizados pelo método I (gráficos em vermelho) e II (gráficos em amarelo). As análises correspondem aos espectros medidos no potencial de meia onda obtido segundo a Tabela 6.

Note que pelos gráficos da figura 27 foi possível obter um perfil da condutância do sistema variando segundo uma escala de frequências aplicadas. No caso do gráfico da figura 27a foi possível obter uma curva de condutância com valores muito próximos aqueles encontrados para monocamadas eletroativas de 11fc à temperatura ambiente, principalmente para as análises do método I em vermelho. Além disso, é possível observar uma maior magnitude da condutância nos sistemas do método I em detrimento ao método II, seguindo a tendência estabelecida para os maiores valores de k , dispostos na tabela 7.

Tabela 7 Valores de condutância obtidos para as análises em Ru(bpy).

	Método I		Método II	
	H_2O	C_2H_3N	H_2O	C_2H_3N
$G_r \times 10^{-3} S$	6,0	0,7	2,0	0,5

Nesse ponto é possível concluir que a engenharia de superfícies construída para a funcionalização dos filmes de Ru(bpy) foram eficientes, uma vez que as análises de espectroscopia de capacitância revelaram valores de condutância, grau de cobertura e resistências muito similares aquelas que obtivemos para os filmes de 11fc. Há uma tendência diferenciada nesses filmes em acumular carga em várias regiões de potencial distintas, das quais não foi possível uma exploração ainda maior nesse aspecto, o que se explica pela necessidade do desenvolvimento de novos modelos teóricos capazes de explicar tais efeitos.

Uma das contribuições neste trabalho foi a de proporcionar o desenvolvimento de um estudo sobre a cinética de transferência de elétrons através de sistemas eletroativos auto-

organizados adsorvidos sobre superfícies de Au. Foi possível também criar uma nova perspectiva sob o ponto de vista da engenharia de superfícies para aplicações em sistemas eletroquimicamente ativos. Além disso, esse trabalho abriu um novo horizonte para a exploração de sistemas com potencial bioeletrônico tais com moléculas orgânicas à base de Ru(bpy), um composto conhecido por sua importância em atividades de intermediação de reações redox em sistemas biológicos.

Conclui-se que a exploração fundamental dos sistemas Ru(bpy) testados aqui é apenas uma das novas perspectivas visualizadas por esse trabalho, esses sistemas ainda podem apresentar potencial para sensoriamento de espécies orgânicas, uma tendência de aplicação em nosso grupo de pesquisa, além de representarem uma nova base para o estudo de reações de transporte de elétrons a longas distâncias.

5.5.Potenciais aplicações da funcionalização com Ru(bpy)

Um dos grandes interesses neste trabalho foi o de investigar fundamentalmente os fenômenos relacionados com a transferência interfacial de elétrons em sistemas moleculares eletroativos, tais como complexos de ferroceno e rutênio. Já se tem conhecida aplicação, nas mais diversas áreas da química e biotecnologia, a aplicação de filmes eletroativos de alcanotóis modificados com sondas redox. Dentre as principais aplicações para SAMs, modificadas com sondas redox, o biossensoriamento é sem dúvida a principal delas e o objetivo primordial em nosso grupo de pesquisa.

No sentido do parágrafo anterior é que este trabalho se destinou a entender fundamentalmente as relações de transferência de elétrons em SAMs de 11fc, já estabelecidas no meio científico como sistemas de potencial aplicação em biossensoriamento, mas também em aplicar os conhecimentos previamente adquiridos na funcionalização de superfícies para novos formatos de funcionalização de eletrodos. Nesse sentido é que se utilizou uma nova molécula redox, visando principalmente uma nova plataforma para biossensores. Basicamente a investigação de novas plataformas podem possibilitar uma possibilidade de ganho de sinal elétrico/eletroquímico e conseqüentemente uma maior sensibilidade para tais dispositivos, algo de grande interesse na área.

A área de bioeletrônica molecular surge como um segundo interesse nesse tipo de pesquisa, já que a miniaturização de dispositivos eletrônicos evolui proporcionalmente ao

entendimento dos mecanismos de transferência de elétrons em sistemas moleculares. O entendimento do mecanismo de condução eletrônica através de moléculas orgânicas é um tema que tem direcionado a atenção de estudos na área de bioeletrônica molecular, visando principalmente a criação de novos materiais e dispositivos. Por esse motivo, a utilização de novas plataformas de funcionalização se pauta como de grande interesse e potenciais aplicações em dispositivos conhecidos como transistores mesoscópicos, dispositivos capazes de controlar o sinal eletroquímico a níveis moleculares.

6. Conclusão

Este trabalho explorou a relação entre três grandezas eletroquímicas que definem a cinética de transferência de elétrons mesoscópica através de filmes auto-organizados eletroativos funcionalizados sobre superfícies metálicas de ouro, sendo a capacitância redox, a constante heterogênea de transferência eletrônica k , e a condutância molecular G associadas teoricamente, mas que tiveram também sua relação confirmadas experimentalmente através da espectroscopia de capacitância/impedância eletroquímica.

O trabalho estabeleceu uma análise teórica, através da componente de capacitância imaginária captada em análises de impedância eletroquímica, pela qual foi possível medir a condutância molecular em SAMs, como estabelecida em trabalho já publicado². Deste modo, estabeleceu-se nesta tese uma abordagem mesoscópica que define o processo eletroquímico por meio da condutância, da qual pode ser associada a densidade de estados do sistema pelo tempo de residência do elétron durante sua transmissão através do canal quântico ϕ_n . Sendo assim, foi possível estabelecer a relação teórico-experimental $G_r = 1/R_{ct} = kC_r$ que associa as três grandezas que definem a cinética de transferência de elétrons através do sistema molecular formado pelas SAMs. O alinhamento $G_r \propto k$ permite, como estabelecido pelo modelo de Marcus, uma estimativa dos valores de energia de reorganização, além da sua associação com o carregamento redox dos estados quânticos, como bem estabelecido pelas equações 42 e 43.

Através da espectroscopia de capacitância foi possível também traçar um perfil completo da dinâmica eletroquímica interfacial em uma superfície de Au modificada via SAMs, ou com sistemas eletroativos imobilizados (tais como Ru(bpy)), da qual se estabeleceu em uma perspectiva resumida um modelo de circuito equivalente diferenciado capaz de descrever e prever o ambiente interfacial eletroquímico nesses sistemas eletroativos auto-organizados.

Por fim, foi apresentado aqui um novo modelo de filme redox utilizando o complexo Ru(bpy), para tal, métodos de engenharia de superfícies foram empregados com intuito de promover a adsorção e auto-organização das referidas moléculas sobre superfícies de Au. Aplicando técnicas de síntese orgânica foi possível criar uma superfície modificada da qual, a nosso ver, pode representar um novo formato para investigação fundamental dos processos de condução eletrônica a longas distâncias a nível molecular. A cinética de transferência de elétrons através destes novos filmes foi ainda analisada de forma completa através da

abordagem em espectroscopia de capacitância, pela qual foi possível determinar, analogamente, as propriedades eletroquímicas desses complexos Ru(bpy).

Referências

- 1 BUENO, P. R.; BENITES, T. A.; DAVIS, J. J. The mesoscopic electrochemistry of molecular junctions. **Scientific Reports**, v. 6, 2016. doi:10.1038/srep18400.
- 2 SMALLEY, J. F.; FELDBERG, S. W.; CHIDSEY, C. E. D.; LINFORD, M. R.; NEWTON, M. D.; LIU, Y. P. The kinetics of electron-transfer through ferrocene-terminated alkanethiol monolayers on gold. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 35, p. 13141-13149, 1995.
- 3 CHIDSEY, C. E. D. Free-energy and temperature-dependence of electron-transfer at the metal-electrolyte interface. **Science**, v. 251, n. 4996, p. 919-922, 1991.
- 4 ECKERMANN, A. L.; FELD, D. J.; SHAW, J. A.; MEADE, T. J. Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 15/16, p. 1769-1802, 2010.
- 5 NELSON, D. L.; LEHNINGER, A. L.; COX, M. M. **Principles of biochemistry**. 5th ed. New York: W. H. Freeman, 2008.
- 6 CLOSS, G. L.; MILLER, J. R. Intramolecular long-distance electron-transfer in organic-molecules. **Science**, v. 240, n. 4851, p. 440-447, 1988.
- 7 CHEN, J.; REED, M. A. Electronic transport of molecular systems. **Chemical Physics**, v. 281, n. 2/3, p. 127-145, 2002.
- 8 SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, v. 7, n. 11, p. 845-854, 2008.
- 9 LI, Q. L.; MATHUR, G.; HOMSI, M.; SURTHI, S.; MISRA, V.; MALINOVSKII, V.; SCHWEIKART, K. H.; YU, L. H.; LINDSEY, J. S.; LIU, Z. M.; DABKE, R. B.; YASSERI, A.; BOCIAN, D. F.; KUHR, W. G. Capacitance and conductance characterization of ferrocene-containing self-assembled monolayers on silicon surfaces for memory applications. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 8, p. 1494-1496, 2002.
- 10 EPELBOIN, I.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 2, n. 1, p. 71-79, 1972.
- 11 POPOV, B. N. Basics of corrosion measurements. In: _____. **Corrosion engineering**. Amsterdam: Elsevier, 2015. Chap. 5, p. 181-237.
- 12 BUNTE, J. O.; RINNE, S.; MATTAY, J. Synthesis of novel steroid backbones via photoinduced electron transfer initiated domino cyclizations of silyl enol ethers. **Synthesis**, n. 4, p. 619-633, 2004.
- 13 ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. **Modern physical organic chemistry**. Sausalito: University Science, 2006. 1104 p.
- 14 SANTOS, A.; PICCOLI, J. P.; SANTOS FILHO, N. A.; CILLI, E. M.; BUENO, P. R. Redox-tagged peptide for capacitive diagnostic assays. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 68, p. 281-287, 2015.

- 15 PATIL, A. V.; BEDATTY, F. F. C.; BUENO, P. R.; DAVIS, J. J. Immittance electroanalysis in diagnostics. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 2, p. 944-950, 2015.
- 16 CLARK, L. C.; LYONS, C. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 102, n. 1, p. 29-45, 1962.
- 17 RANDVIIR, E. P.; BANKS, C. E. Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications. **Analytical Methods**, v. 5, n. 5, p. 1098-1115, 2013.
- 18 BARBARA, P. F.; MEYER, T. J.; RATNER, M. A. Contemporary issues in electron transfer research. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 13148-13168, 1996.
- 19 CALVO, E. J.; COMPTON, C. H. B. A. R. G. Fundamentals. The basics of electrode reactions. In: BAMFORD, C. H.; COMPTON, R. G. (Ed.). **Electrode kinetics: principles and methodology**. Amsterdam: Elsevier, 1986. Chap. 1, p. 1-78. (Comprehensive chemical kinetics, v. 26).
- 20 LIKHTENSHEIN, G. Electron transfer theories. In: _____. **Solar energy conversion**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. Chap. 1, p. 1-44.
- 21 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1982. 808 p.
- 22 ARRHENIUS, S. **Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren**. Zeitschrift für Physikalische Chemie. 4U: 226 p. 1889.
- 23 EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 2, p. 107-115, 1935.
- 24 EVANS, M. G.; POLANYI, M. Y. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. **Transactions of the Faraday Society**, v. 31, p. 875-894, 1935.
- 25 WU, Q.; VAN VOORHIS, T. Extracting electron transfer coupling elements from constrained density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 16, p. 164105/1-164105/9, 2006.
- 26 LAIDLER, K. J.; KING, M. C. Development of transition-state theory. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 15, p. 2657-2664, 1983.
- 27 MARCUS, R. A. Electron-transfer reactions in chemistry: theory and experiment (nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 32, n. 8, p. 1111-1121, 1993.
- 28 HUSH, N. S. Adiabatic rate processes at electrodes. 1. Energy-charge relationships. **Journal of Chemical Physics**, v. 28, n. 5, p. 962-972, 1958.
- 29 HUSH, N. S. Adiabatic theory of outer sphere electron-transfer reactions in solution. **Transactions of the Faraday Society**, v. 57, p. 557-580, 1961.
- 30 DOGONADZE, R. R.; KUZNETSOV, A. M.; LEVICH, V. G. Theory of hydrogen-ion discharge on metals: case of high overvoltages. **Electrochimica Acta**, v. 13, n. 5, p. 1025-1044, 1968.

- 31 MARCUS, R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. 1. **Journal of Chemical Physics**, v. 24, n. 5, p. 966-978, 1956.
- 32 ZHOU, H. X.; SZABO, A. Microscopic formulation of Marcus' theory of electron transfer. **The Journal of Chemical Physics**, v. 103, n. 9, p. 3481-3494, 1995.
- 33 HENSTRIDGE, M. C.; LABORDA, E.; REES, N. V.; COMPTON, R. G. Marcus-Hush-Chidsey theory of electron transfer applied to voltammetry: a review. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 12-20, 2012.
- 34 MARCUS, R. A. Electron-transfer reactions in chemistry: theory and experiment. **Reviews of Modern Physics**, v. 65, n. 3, p. 599-610, 1993.
- 35 MARCUS, R. A.; SUTIN, N. Electron transfers in chemistry and biology. **Biochimica Et Biophysica Acta**, v. 811, n. 3, p. 265-322, 1985.
- 36 GUPTA, K. K. S.; PAL, B. Inner-sphere reduction of tris(pyridine-2-carboxylato)manganese(III) by hydroxylammonium ion in sodium picolinate-picolinic acid buffer media. **BioInorganic Reaction Mechanisms**, v. 1, n. 4, p. 265-272, 1999.
- 37 INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **IUPAC compendium of chemical terminology - the Gold book**. 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, [entre 2005 e 2017]. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/html/I/I03052.html>>. Acesso em: 10 jul. 2017.
- 38 GUPTA, K. K. S.; PAL, B.; BHATTACHARJEE, N.; GHOSH, S. Kinetics and mechanism of tris(pyridine-2-carboxylato)manganese(III) reduction by azide ion in sodium pyridine-2-carboxylate-pyridine-2-carboxylic acid buffer media. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, n. 8, p. 1769-1774, 1999.
- 39 GERISCHER, H. Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 27, p. 48-79, 1961.
- 40 GERISCHER, H. Electron-transfer kinetics of redox reactions at the semiconductor/electrolyte contact. A new approach. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 3, p. 1356-1359, 1991.
- 41 KUSS PETERMANN, M.; WENGER, O. S. Increasing electron-transfer rates with increasing donor-acceptor distance. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 55, n. 2, p. 815-819, 2016.
- 42 ABRAHAM, N. Electron transmission through molecules and molecular interfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 52, n. 1, p. 681-750, 2001.
- 43 SAVEANT, J. M. Single electron transfer at an electrode. In: _____. **Elements of molecular and biomolecular electrochemistry**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. Chap. 1, p. 1-77.
- 44 COMPTON, C. H. B. A. R. G.; TIPPER, C.F.H. **Comprehensive Chemical Kinetics**. 1th ed. Amsterdam: Elsevier, 1986. v. 26. 450 p.

- 45 ERNSTORFER, R. **Spectroscopic investigation of photoinduced heterogeneous electron transfer**. 2004. 154 p. Doctoral thesis in physics. Department of physics, Free University of Berlin
- 46 DOGONADZE, R. R.; KUZNETSOV, A. M.; VOROTYNTSEV, M. A. On the theory of adiabatic and non-adiabatic electrochemical reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 25, n. 2, p. A17-A19, 1970.
- 47 BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. Electrodicts. In: _____. **Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodicts**. 2nd ed. Boston, MA: Springer US, 2000. p. 1035-1400.
- 48 BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. Some quantum-oriented electrochemistry. In: _____. **Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodicts**. 2nd ed. Boston, MA: Springer US, 2000. p.1455-1534.
- 49 HAAR, D. T.; A theory of energy transfer. In: _____. **Collected Papers of L. D. Landau**. (ed.). New York: Pergamon, 1965. Chap. 9, p.63-66.
- 50 ZENER, C. Non-adiabatic crossing of energy levels. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 137, n. 833, p. 696, 1932.
- 51 ZENER, C. Dissociation of excited diatomic molecules by external perturbations. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 140, n. 842, p. 660, 1933.
- 52 MEMMING, R. Electron transfer theories. In: _____. **Semiconductor Electrochemistry**. (ed.). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. p. 127-168.
- 53 PROTSAILO, L. V.; FAWCETT, W. R. Studies of electron transfer through self-assembled monolayers using impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 21, p. 3497-3505, 2000.
- 54 BUENO, P. R.; BENITES, T. A.; DAVIS, J. J. A facile measurement of heterogeneous electron transfer kinetics. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 22, p. 10920-10926, 2013.
- 55 XU, B. Q.; TAO, N. J. J. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. **Science**, v. 301, n. 5637, p. 1221-1223, 2003.
- 56 SANGEETH, C. S. S.; WAN, A.; NIJHUIS, C. A. Equivalent circuits of a self-assembled monolayer-based tunnel junction determined by impedance spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 31, p. 11134-11144, 2014.
- 57 CHEN, F.; TAO, N. J. Electron transport in single molecules: from benzene to graphene. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 3, p. 429-438, 2009.
- 58 SHAH, A. ; ADHIKARI, B.; MARTIC, S.; MUNIR, A.; SHAHZAD, S.; AHMAD, K.; KRAATZ, H. B. Electron transfer in peptides. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 4, p. 1015-1027, 2015.
- 59 MOSER, C. C.; KESKE, J. M.; WARNCKE, K.; FARID, R. S.; DUTTON, P. L. Nature of biological electron-transfer. **Nature**, v. 355, n. 6363, p. 796-802, 1992.

- 60 GORCZAK, N.; RENAUD N.; TARKUÇ, S.; HOUTEPEN, A. J.; EELKEMA, R.; SIEBBELES, L. D. A.; GROZEMA, F. C. Charge transfer versus molecular conductance: molecular orbital symmetry turns quantum interference rules upside down. **Chemical Science**, v. 6, n. 7, p. 4196-4206, 2015.
- 61 METZGER, R. M. Unimolecular electronics. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 11, p. 5056-5115, 2015.
- 62 ULMAN, A. Formation and structure of self-assembled monolayers. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 4, p. 1533-1554, 1996.
- 63 BIGELOW, W. C.; PICKETT, D. L.; ZISMAN, W. A. Oleophobic monolayers .1. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. **Journal of Colloid Science**, v. 1, n. 6, p. 513-538, 1946.
- 64 SAGIV, J. Organized monolayers by adsorption .1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid-surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 1, p. 92-98, 1980.
- 65 SCHREIBER, F. Structure and growth of self-assembling monolayers. **Progress in Surface Science**, v. 65, n. 5-8, p. 151-256, 2000.
- 66 BLODGETT, K. B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 57, n. 6, p. 1007-1022, 1935.
- 67 CHAKI, N. K.; ASLAM, M.; SHARMA, J.; VIJAYAMOHANAN, K. Applications of self-assembled monolayers in materials chemistry. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences**, v. 113, n. 5-6, p. 659-670, 2001.
- 68 CHAKI, N. K.; VIJAYAMOHANAN, K. Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 17, n. 1-2, p. 1-12, 2002.
- 69 SCHWARTZ, D. K. Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 52, p. 107-137, 2001.
- 70 NUZZO, R. G.; ALLARA, D. L. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 13, p. 4481-4483, 1983.
- 71 LOVE, J. C.; ESTROFF, L. A.; KRIEBEL, J. K.; NUZZO, R. G.; WHITESIDES, G. M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1103-1169, 2005.
- 72 FISCHER, D.; CURIONI, A.; ANDREONI, W. Decanethiols on gold: The structure of self-assembled monolayers unraveled with computer simulations. **Langmuir**, v. 19, n. 9, p. 3567-3571, 2003.
- 73 SELLERS, H.; ULMAN, A.; SHNIDMAN, Y.; EILERS, J. E. Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces - implications for self-assembled monolayers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 21, p. 9389-9401, 1993.
- 74 DUBOIS, L. H.; NUZZO, R. G. Synthesis, structure, and properties of model organic-surfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 43, p. 437-463, 1992.

- 75 GOTTSCHALCK, J.; HAMMER, B. A density functional theory study of the adsorption of sulfur, mercapto, and methylthiolate on Au(111). **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 2, p. 784-790, 2002.
- 76 BOUBOUR, E. **Ion transport and electron transfer at self-assembled alkylthiol/gold monolayers**. 2000. 188 p. Thesis (Doctorate in Chemistry) - Department of Chemistry, McGill University, Montréal (Québec) Canada. 2000.
- 77 SUBRAMANIAN, R.; LAKSHMINARAYANAN, V. A study of kinetics of adsorption of alkanethiols on gold using electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 27, p. 4501-4509, 2000.
- 78 MANDLER, D.; TURYAN, I. Applications of self-assembled monolayers in electroanalytical chemistry. **Electroanalysis**, v. 8, n. 3, p. 207-213, 1996.
- 79 BAIN, C. D.; TROUGHTON, E. B.; TAO, Y. T.; EVALL, J.; WHITESIDES, G. M.; NUZZO, R. G. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n. 1, p. 321-335, 1989.
- 80 RUBINSTEIN, I.; STEINBERG, S.; TOR, Y.; SHANZER, A.; SAGIV, J. Ionic recognition and selective response in self-assembling monolayer membranes on electrodes. **Nature**, v. 332, n. 6163, p. 426-429, 1988.
- 81 JENNINGS, G. K.; MUNRO, J. C.; YONG, T. H.; LAIBINIS, P. E. Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols. **Langmuir**, v. 14, n. 21, p. 6130-6139, 1998.
- 82 MATHARU, Z.; [BANDODKAR](#), A. J.; SUMANA, G.; SOLANKI, P. R.; MALA EKANAYAKE, E. M. I.; KANETO, K.; GUPTA, V.; MALHOTRA, B. Low density lipoprotein detection based on antibody immobilized self-assembled monolayer: investigations of kinetic and thermodynamic properties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 43, p. 14405-14412, 2009.
- 83 ZHOU, X. C.; HUANG, L. Q.; LI, S. F. Y. Microgravimetric DNA sensor based on quartz crystal microbalance: comparison of oligonucleotide immobilization methods and the application in genetic diagnosis. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 16, n. 1/2, p. 85-95, 2001.
- 84 BUENO, P. R.; MIZZON, G.; DAVIS, J. J. Capacitance spectroscopy: a versatile approach to resolving the redox density of states and kinetics in redox-active self-assembled monolayers. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 30, p. 8822-8829, 2012.
- 85 GOES, M. S.; RAHMAN, H.; RYALL, J.; DAVIS, J. J.; BUENO, P. R. A dielectric model of self-assembled monolayer interfaces by capacitive spectroscopy. **Langmuir**, v. 28, n. 25, p. 9689-9699, 2012.
- 86 CECCHETTO, J.; CARVALHO, F. C.; SANTOS, A.; FERNANDES, F. C. B.; BUENO, P. R. An impedimetric biosensor to test neat serum for dengue diagnosis. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 213, p. 150-154, 2015.
- 87 TAO, N. J. Electron transport in molecular junctions. **Nature Nanotechnology**, v. 1, n. 3, p. 173-181, 2006.

- 88 NITZAN, A.; RATNER, M. A. Electron transport in molecular wire junctions. **Science**, v. 300, n. 5624, p. 1384-1389, 2003.
- 89 LEE, T. H.; WANG, W. Y.; REED, M. A. Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices. **Molecular Electronics** **iii**, v. 1006, p. 21-35, 2003.
- 90 NEUDECK, A.; DITTRICH, J. The determination of diffusion-coefficients and rate constants from the dependence of the peak separation and peak current on the scan rate of cyclic voltammograms at micro-cylindrical electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 313, n. 1-2, p. 37-59, 1991.
- 91 YAN, H.; BERGREN, A. J.; MCCREERY, R.; DELLA ROCCA, M. L.; MARTIN, P.; LAFARGE, P.; LACROIX, J. C. Activationless charge transport across 4.5 to 22 nm in molecular electronic junctions. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 110, n. 14, p. 5326-5330, 2013.
- 92 FRACKOWIAK, E.; KHOMENKO, V.; JUREWICZ, K.; LOTA, K.; BEGUIN, F. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. **Journal of Power Sources**, v. 153, n. 2, p. 413-418, 2006.
- 93 VARGO, M. L.; GULKA, C. P.; GERIG, J. K.; MANIERI, C. M.; DATTELBAUM, J. D.; MARKS, C. B.; LAWRENCE, N. T.; TRAWICK, M. L.; LEOPOLD, M. C. Distance dependence of electron transfer kinetics for azurin protein adsorbed to monolayer protected nanoparticle film assemblies. **Langmuir**, v. 26, n. 1, p. 560-569, 2010.
- 94 CECCHETTO, J.; FERNANDES, F. C. B.; LOPES, R.; BUENO, P. R. The capacitive sensing of NS1 Flavivirus biomarker. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 87, p. 949-956, 2017.
- 95 GONCALVES, L. M.; CALLERA, W. F. A.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; BUENO, P. R. Penicillinase-based amperometric biosensor for penicillin G. **Electrochemistry Communications**, v. 38, p. 131-133, 2014.
- 96 CHIDSEY, C. E. D.; MURRAY, R. W. Redox capacity and direct-current electron conductivity in electroactive materials. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 7, p. 1479-1484, 1986.
- 97 BÜTTIKER, M.; THOMAS, A.; PRÊTRE, A. Mesoscopic capacitors. **Physical Letters A**, v. 180, n. 4-5, p. 364-369, 1993.
- 98 BUENO, P. R.; GIMENEZ-ROMERO, D.; FERREIRA, F. F.; SETTI, G. O. Electrochemical capacitance spectroscopy and capacitive relaxation of the changeover process in iron hexacyanoferrate molecular compound. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6147-6155, 2010.
- 99 BUENO, P. R.; FELICIANO, G. T.; DAVIS, J. J. Capacitance spectroscopy and density functional theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 14, p. 9375-9382, 2015.
- 100 BUENO, P. R.; DAVIS, J. J. Elucidating redox level dispersion and local dielectric effects within electroactive molecular films. **Anal. Chem.**, v. 86, n. 4, p. 1977-2004, 2014.

- 101 NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography - single scan + cyclic methods applied to reversible irreversible + kinetic systems. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 4, p. 706–723, 1964.
- 102 LAVIRON, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 101, n. 1, p. 19-28, 1979.
- 103 CREAGER, S. E.; ROWE, G. K.; HOCKETT, L. A. Electron-tunneling through molecular monolayers. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 204, p. 36-COLL, 1992.
- 104 SMALLEY, J. F.; FINKLEA, H. O.; CHIDSEY, C. E. D.; LINFORD, M. R.; CREAGER, S. E.; FERRARIS, J. P.; CHALFANT, K.; ZAWODZINSKI, T.; FELDBERG, S. W.; NEWTON, M. D. Heterogeneous electron-transfer kinetics for ruthenium and ferrocene redox moieties through alkanethiol monolayers on gold. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 7, p. 2004-2013, 2003.
- 105 CREAGER, S. E.; WOOSTER, T. T. A new way of using ac voltammetry to study redox kinetics in electroactive monolayers. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 20, p. 4257-4263, 1998.
- 106 ZHAO, X.; PAN, F.; LU, J. R. Recent development of peptide self-assembly. **Progress in Natural Science-Materials International**, v. 18, n. 6, p. 653-660, 2008.
- 107 WHITESIDES, G. M.; GRZYBOWSKI, B. Self-assembly at all scales. **Science**, v. 295, n. 5564, p. 2418-2421, 2002.
- 108 REED, M. A.; ZHOU, C.; MULLER, C. J.; BURGIN, T. P.; TOUR, J. M. Conductance of a molecular junction. **Science**, v. 278, n. 5336, p. 252-254, 1997.
- 109 CREAGER, S.; YU, C. J.; BAMDAD, C.; O'CONNOR, S.; MACLEAN, T.; LAM, E.; CHONG, Y.; OLSEN, G. T.; LUO, J. Y.; GOZIN, M.; KAYYEM, J. F. Electron transfer at electrodes through conjugated "molecular wire" bridges. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 5, p. 1059-1064, 1999.
- 110 LI, X. L.; HE, J.; HATH, J.; XU, B. Q.; LINDSAY, S. M.; TAO, N. J. Conductance of single alkanedithiols: Conduction mechanism and effect of molecule-electrode contacts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 6, p. 2135-2141, 2006.
- 111 ARIKUMA, Y.; NAKAYAMA, H.; MORITA, T.; KIMURA, S. Electron Hopping over 100 angstrom Along an alpha Helix. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 49, n. 10, p. 1800-1804, 2010.
- 112 HEYROVSKY, J. Electrolysis with a drooping mercury cathode. Part I. Deposition of alkali and alkaline earth metals. **Philosophical Magazine**, v. 45, n. 266, p. 303-315, 1923.
- 113 BUTLER, J. A. V.; ZUMAN, P. Jaroslav Heyrovsky. 1890-1967. **Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society**, v. 13, p. 167-191, 1967.
- 114 SONG, S.; CLARK, R. A.; BOWDEN, E. F.; TARLOV, M. J. Characterization of cytochrome-c alkanethiolate structures prepared by self-assembly on gold. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 24, p. 6564-6572, 1993.

- 115 BOLLO, S.; FINGER, S.; STURM, J. C.; NUNEZ-VERGARA, L. J.; SQUELLA, J. A. Cyclic voltammetry and scanning electrochemical microscopy studies of the heterogeneous electron transfer reaction of some nitrosoaromatic compounds. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 15, p. 4892-4898, 2007.
- 116 AMATORE, C.; SAVEANT, J. M.; TESSIER, D. Kinetics of electron-transfer to organic-molecules at solid electrodes in organic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 146, n. 1, p. 37-45, 1983.
- 117 CAMPUZANO, S.; PEDRERO, M.; MONTEMAYOR, C.; FATAS, E.; PINGARRON, J. M. Characterization of alkanethiol-self-assembled monolayers-modified gold electrodes by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 586, n. 1, p. 112-121, 2006.
- 118 DE CARVALHO, L. A.; DE ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Electrochemical impedance spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes. **Quimica Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.
- 119 GOES, M. S.; JOANNI, E.; MUNIZ, E. C.; SAVU, R.; HABECK, T. R.; BUENO, P. R.; FABREGAT-SANTIAGO, F. Impedance spectroscopy analysis of the effect of tio₂ blocking layers on the efficiency of dye sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 23, p. 12415-12421, 2012.
- 120 LISDAT, F.; SCHAEFER, D. The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, n. 5, p. 1555-1567, 2008.
- 121 MacDONALD, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8/9, p. 1376-1388, 2006.
- 122 MacDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. Fundamentals of impedance spectroscopy. In: (Ed.). **Impedance Spectroscopy**: John Wiley & Sons, Inc., 2005. p.1-26. ISBN 9780471716242.
- 123 HEAVISIDE, O. **Electromagnetic theory**. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. Disponível em: < <https://www.cambridge.org/core/books/electromagnetic-theory/53D326419EBF3D1DC3187B0D823BBE84> >.
- 124 LASIA, A. Definition of impedance and impedance of electrical circuits. In:_____ (Ed.). **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. New York, NY: Springer New York, 2014. p. 7-66.
- 125 BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N. Electrochemistry. In:_____ (Ed.). **Modern Electrochemistry: Volume 1. An Introduction to an Interdisciplinary Area**. Boston, MA: Springer US, 1970. p. 1-44.
- 126 LI, Z.; NIU, T.; ZHANG, Z.; CHEN, R.; FENG, G.; BI, S. Electrochemical studies on the permeable characteristics of thiol-modified double-stranded DNA self-assembled monolayers on gold. **Analyst**, v. 136, n. 10, p. 2090-2099, 2011.
- 127 CUI, X. L.; JIANG, D. L.; DIAO, P.; LI, J. X.; TONG, R. T.; WANG, X. K. Assessing the apparent effective thickness of alkanethiol self-assembled monolayers in different concentrations of Fe(CN)(6)(3-)/Fe(CN)(6)(4-) by ac impedance spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 470, n. 1, p. 9-13, 1999.

- 128 GANESH, V.; PAL, S. K.; KUMAR, S.; LAKSHMINARAYANAN, V. Self-assembled monolayers (SAMS) of alkoxycyanobiphenyl thiols on gold - A study of electron transfer reaction using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 296, n. 1, p. 195-203, 2006.
- 129 GOES, M. S.; RAHMAN, H.; R., J.; DAVIS, J. J.; BUENO, P. R. A dielectric model of self-assembled monolayer interfaces by capacitive spectroscopy. **Langmuir**, v. 28, n. 25, p. 9689-9699, 2012.
- 130 BEDATTY, F. F. C.; PATIL, A. V.; BUENO, P. R.; DAVIS, J. J. Optimized diagnostic assays based on redox tagged bioreceptive interfaces. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 24, p. 12137-12144, 2015.
- 131 BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. The Electrified interface. In: _____ (Ed.). **Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodics**. Boston, MA: Springer US, 2000. p.771-1033.
- 132 BENITES, T. A.; RIBEIRO, W. C.; GOES, M. S.; FERREIRA, A. A. P.; BUENO, P. R. Effects of surface roughness on properties of passivation of self-assembled organic monolayers. **Quimica Nova**, v. 37, n. 9, p. 1533-1537, 2014.
- 133 CREAGER, S. E.; HOCKETT, L. A.; ROWE, G. K. Consequences of microscopic surface-roughness for molecular self-assembly. **Langmuir**, v. 8, n. 3, p. 854-861, 1992.
- 134 GUO, L. H.; FACCI, J. S.; MCLENDON, G.; MOSHER, R. Effect of gold topography and surface pretreatment on the self-assembly of alkanethiol monolayers. **Langmuir**, v. 10, n. 12, p. 4588-4593, 1994.
- 135 UEHARA, T. M.; AGUIAR, H. B.; BERGAMASKI, K.; MIRANDA, P. B. Adsorption of alkylthiol self-assembled monolayers on gold and the effect of substrate roughness: a comparative study using scanning tunneling microscopy, cyclic voltammetry, second-harmonic generation, and sum-frequency generation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 35, p. 20374-20382, 2014.
- 136 TKAC, J.; DAVIS, J. J. An optimised electrode pre-treatment for SAM formation on polycrystalline gold. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 621, n. 1, p. 117-120, 2008.
- 137 CARVALHAL, R. F.; SANCHES FREIRE, R.; KUBOTA, L. T. Polycrystalline gold electrodes: a comparative study of pretreatment procedures used for cleaning and thiol self-assembly monolayer formation. **Electroanalysis**, v. 17, n. 14, p. 1251-1259, 2005.
- 138 FISCHER, L. M.; TENJE, M.; HEISKANEN, A. R.; MASUDA, N.; CASTILLO, J.; BENTIEN, A.; ÉMNEUS, J.; JAKOBSEN, M. H.; BOISEN, A. Gold cleaning methods for electrochemical detection applications. **Microelectronic Engineering**, v. 86, n. 4, p. 1282-1285, 2009.
- 139 HEISKANEN, A. R.; SPÉGEL, C. F.; KOSTESHA, N.; RUZGAS, T.; EMNÉUS, J. Monitoring of *saccharomyces cerevisiae* cell proliferation on thiol-modified planar gold microelectrodes using impedance spectroscopy. **Langmuir**, v. 24, n. 16, p. 9066-9073, 2008.

- 140 ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; HAMELIN, A.; STOICOVICIU, L. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au. 1. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 31, n. 8, p. 1051-1061, 1986.
- 141 HOOGVLIET, J. C.; DIJKSMA, M.; KAMP, B.; VAN BENNEKOM, W. P. Electrochemical pretreatment of polycrystalline gold electrodes to produce a reproducible surface roughness for self assembly: A study in phosphate buffer pH 7.4. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 9, p. 2016-2021, 2000.
- 142 TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface-area measurements in electrochemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 5, p. 711-734, 1991.
- 143 RODRIGUEZ, J. M. D.; MELIAN, J. A. H.; PENA, J. P. Determination of the real surface area of Pt electrodes by hydrogen adsorption using cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 77, n. 9, p. 1195-1197, 2000.
- 144 OESCH, U.; JANATA, J. Electrochemical study of gold electrodes with anodic oxide-films. 1. Formation and reduction behavior of anodic oxides on gold. **Electrochimica Acta**, v. 28, n. 9, p. 1237-1246, 1983.
- 145 SANTOS, A.; DAVIS, J. J.; BUENO, P. R. Fundamentals and applications of impedimetric and redox capacitive biosensors. **Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques**, v. 0, n. 0, p. 1-15, 2014.
- 146 PICCOLI, J. P.; SANTOS, A.; SANTOS-FILHO, N. A.; LORENZÓN, E. N.; CILLI, E. M.; BUENO, P. R. The self-assembly of redox active peptides: Synthesis and electrochemical capacitive behavior. **Peptide Science**, v. 106, n. 3, p. 357-367, 2016.
- 147 PICCOLI, J. P.; SANTOS-FILHO, N. A.; LORENZÓN, E. N.; SANTOS, A.; BUENO, P. R.; CILLI, E. M. Ferrocene-peptides: a new approach for self-assembled monolayers. **Journal of Peptide Science**, v. 20, p. S204-S205, Sep 2014.
- 148 WALCZAK, M. M.; POPENOE, D. D.; DEINHAMMER, R. S.; LAMP, B. D.; CHUNG, C.; PORTER, M. D. Reductive desorption of alkanethiolate monolayers at gold: a measure of surface coverage. **Langmuir**, v. 7, n. 11, p. 2687-2693, 1991.
- 149 LI, J. H.; SCHULER, K.; CREAGER, S. E. A generalized equivalent-circuit model for electroactive monolayers exhibiting a fixed redox potential and a distribution of electron-transfer rate constants - I. Square distributions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 12, p. 4584-4588, 2000.
- 150 CONWAY, B. E.; GILEADI, E. Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage. **Transactions of the Faraday Society**, v. 58, n. 58, p. 2493-2509, 1962.
- 151 BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. Transients 1. In: (Ed.). **Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodics**. Boston, MA: Springer US, 2000. p.1401-1454.
- 152 SEILER, P.; DUNITZ, J. D. A new interpretation of the disordered crystal structure of ferrocene. **Acta Crystallographica Section B**, v. 35, n. 5, p. 1068-1074, 1979.

- 153 ESKELINEN, E.; DA COSTA, P.; HAUKKA, M. The synthesis and electrochemical behavior of ruthenium(III) bipyridine complexes: [Ru(dcbpy)Cl₄](dcbpy=4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine) and [Ru(bpy)Cl₃L] (L=CH₃OH, PPh₃, 4,4'-bpy, CH₃CN). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, n. 2, p. 257-265, 2005.
- 154 TERASAKI, N.; AKIYAMA, T.; YAMADA, S. Structural characterization and photoelectrochemical properties of the self-assembled monolayers of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(ii)-viologen linked compounds formed on the gold surface. **Langmuir**, v. 18, n. 22, p. 8666-8671, 2002.
- 155 PAPPENFUS, T. M.; MANN, K. R. Synthesis, spectroscopy, and electrochemical studies of binuclear tris-bipyridine ruthenium(ii) complexes with oligothiophene bridges. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 24, p. 6301-6307, 2001.
- 156 FAY, N.; DEMPSEY, E.; KENNEDY, A.; MCCORMAC, T. Synthesis and electrochemical characterisation of [Ru(bpy)₃][P₂W₁₈O₆₂]. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 556, p. 63-74, 2003.
- 157 SILVA, B. P. G.; DE FLORIO, D. Z.; BROCHSZTAIN, S. Characterization of a perylenediimide self-assembled monolayer on indium tin oxide electrodes using electrochemical impedance spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 8, p. 4103-4112, 2014.
- 158 BUENO, P. R.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; DAVIS, J. J. Elucidating capacitance and resistance terms in confined electroactive molecular layers. **Anal Chem**, v. 85, n. 1, p. 411-417, 2013.
- 159 CESIULIS, H.; TSYNTSARU, N.; RAMANAVICIUS, A.; RAGOISHA, G. The study of thin films by electrochemical impedance spectroscopy. In: TIGINYANU, I.; TOPALA, P.; URSAKI, V., (Ed.). **Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications: Technology, Properties and Devices**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 3-42.
- 160 EINATI, H.; MOTTEL, A.; INBERG, A.; SHACHAM-DIAMAND, Y. Electrochemical studies of self-assembled monolayers using impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 25, p. 6063-6069, 2009.
- 161 LI, J.; SCHULER, K.; CREAGER, S. E. A generalized equivalent-circuit model for electroactive monolayers exhibiting a fixed redox potential and a distribution of electron-transfer rate constants i. square distributions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 12, p. 4584-4588, 2000.
- 162 IKEDA, S.; OYAMA, N. Investigation of electrochemical behavior and mass-transfer process of ferrocene-siloxane polymer film using quartz crystal electrode method. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 14, p. 1910-1915, 1993.
- 163 DARWISH, N.; EGGERS, P. K.; SILVA, P.; ZHANG, Y.; TONG, Y.; YE, S.; GOODING, J. J.; PADDON-ROW, M. N. Electroactive self-assembled monolayers of unique geometric structures by using rigid norbornylogous bridges. **Chemistry – A European Journal**, v. 18, n. 1, p. 283-292, 2012.

- 164 WEBER, K.; HOCKETT, L.; CREAGER, S. Long-range electronic coupling between ferrocene and gold in alkanethiolate-based monolayers on electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 41, p. 8286-8291, 1997.
- 165 GENEREUX, J. C.; BARTON, J. K. Mechanisms for DNA charge transport. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 3, p. 1642-1662, 2010.
- 166 ARTÉS, J. M.; LI, Y.; QI, J.; ANANTRAM, M. P.; HIHATH, J. Conformational gating of DNA conductance. **Nature Communications**, v. 6, article number. 8870, p. 1-8, 2015.
- 167 LAZERGES, M.; PERROT, H.; RABEHAGASOA, N.; COMPÈRE, C.; DREANNO, C.; MUCIO PEDROSO, M.; FARIA, R. C.; BUENO, P. R. DNA hybridization mechanism in an interfacial environment: What hides beneath first order k (s^{-1}) kinetic constant? **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171, p. 522-527, 2012.
- 168 GRODICK, M. A.; MUREN, N. B.; BARTON, J. K. DNA Charge transport within the cell. **Biochemistry**, v. 54, n. 4, p. 962-973, 2015.
- 169 BUTTIKER, M. Charge relaxation resistances and charge fluctuations in mesoscopic conductors. **J. Korean Phys. Soc.**, v. 34, p. 121-130, 3 1999.
- 170 GENNETT, T.; MILNER, D. F.; WEAVER, M. J. Role of solvent reorganization dynamics in electron-transfer processes. Theory-experiment comparisons for electrochemical and homogeneous electron exchange involving metallocene redox couples. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 13, p. 2787-2794, 1985.