



## **Comportamiento electroquímico de un electrodo de oro modificado con una monocapa autoensamblada del ácido 2-*N*-bencil-1- ciclopenten-di-tiocarboxílico**

S. Menolasina\*<sup>1</sup>, A. De Santis<sup>1</sup>, R.R. Contreras<sup>2</sup>

1) Universidad de Los Andes, Facultad de Farmacia y Bioanálisis, Departamento de Análisis y Control, Laboratorio de Análisis Instrumental, Mérida-Venezuela

2) Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Organometálicos, Mérida-Venezuela

(\*) [sabino@ula.ve](mailto:sabino@ula.ve)

Recibido: 08/10/2008

Revisado: 08/12/2008

Aceptado: 03/02/2009

### **Resumen:**

El estudio de cobertura superficial  $\Gamma$  (nmol/cm<sup>2</sup>) del ácido 2-*N*-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico (compuesto novel) en función del tiempo de inmersión del electrodo de oro en una solución de dicho compuesto, así como, la caracterización de la monocapa adsorbida, se realizaron por voltamperometría cíclica (VC). La calidad de la monocapa autoensamblada fue evaluada analizando su estabilidad en determinados intervalos de potencial y su capacidad bloqueadora al proceso redox de especies electroactivas, tanto aniónicas como catiónicas ([Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup> y Cu(II), respectivamente). La detección y cuantificación de cobre en el electrodo modificado se realizó por la deposición del metal a potenciales menores y mayores al potencial reversible de reducción de Nernst ( $E_{red}^0$ ) y su posterior oxidación a potenciales mayores al mencionado potencial, empleando la técnica de voltamperometría de onda cuadrada (VOC), en un medio regulador de fosfato libre de cobre.

**Palabras clave:** monocapa autoensamblada; electrodo de oro; detección voltamperométrica

### **Abstract**

The study of coverage  $\Gamma$  (nmol/cm<sup>2</sup>) of *N*-bencil-1-cyclopenten-di-thiocarboxylic acid (novel compound) depending on the immersion time of the gold electrode in a solution of the mentioned compound, as well as the characterization of the adsorbed monolayer has been carried out by cyclic voltammetry (CV). The self assembled monolayer (SAM) has been tested for stability in defined potential intervals and blocking properties for **electron transfer** [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup> and Cu(II). Detection and quantifying of copper by stripping of underpotential deposits and by stripping of bulk deposition formed at the modified gold electrode was carried out by square wave voltammetry (SWV) in copper-free phosphate buffer.

**Keywords:** Self-assembled monolayer; Copper (II); Stripping analysis; Gold electrode; Voltammetric detection.

### **Introducción**

En el campo de la electroquímica, los electrodos modificados químicamente (EMQ) son fabricados utilizando diversas técnicas, tales como: electropolimerización<sup>1-3</sup> o electrodeposición de polímeros, formación de películas tipo Langmuir-Blodgett<sup>4</sup>, formación de monocapas autoensambladas (MAEs)<sup>5-7</sup>, etc. En los últimos 20 años la técnica de MAEs se ha convertido en la estrategia más popular para diseñar y preparar superficies

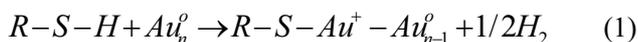
caracterizadas por grupos funcionales orgánicos específicos. La técnica de preparación de MAEs combina elegantemente el empaquetamiento y control morfológico de las moléculas orgánicas superficiales que brinda la técnica de Langmuir-Blodgett con la estabilidad característica de los recubrimientos poliméricos y permite, además, la formación de películas de compuestos orgánicos muy delgadas sobre determinados sustratos<sup>8,9</sup>, cuyo espesor puede variar desde unos pocos hasta cientos de nanómetros. Esta técnica es muy sencilla ya que

consiste en la inmersión de un sustrato en una solución diluida de un determinado compuesto orgánico activo en condiciones ambientales, el cual se adsorbe sobre el sustrato como consecuencia de una reacción química superficial dando como resultado una monocapa orgánica de orientación y empaquetamiento bien definido. La técnica de MAEs provee una manera fácil de obtener monocapas ordenadas, a través de la adsorción química de ciertos grupos funcionales presentes en el compuesto orgánico sobre un determinado sustrato.

Una de las ventajas importantes de la preparación de monocapas autoensambladas es que se pueden preparar en el laboratorio simplemente sumergiendo la superficie electródica en una solución milimolar del compuesto orgánico deseado, por un determinado tiempo, seguido por un lavado a fondo (generalmente con el mismo solvente en el cual está disuelto dicho compuesto) y, finalmente, un proceso de secado, (a menudo utilizando un chorro de gas inerte).

Varios factores influyen en la formación y densidad de las monocapas autoensambladas: la naturaleza y la rugosidad del sustrato, el disolvente utilizado, la naturaleza y concentración del compuesto adsorbido, la temperatura, la limpieza y cristalinidad del sustrato, etc. Sólo algunos sustratos tales como oro, platino, plata, cobre, silicio y carbono son útiles para la formación de monocapas autoensambladas. El uso de estos sustratos va a depender del grupo de anclaje presente en la sustancia orgánica que se desea adsorber para formar las monocapas autoensambladas.

Los tioles y los sulfuros son de particular interés debido principalmente a su adsorción química espontánea en la superficie de oro, lo que genera una organización regular y elevada estabilidad térmica, mecánica y química<sup>10</sup>. Los tioles y los sulfuros de cadena larga son más estables térmicamente; se ha propuesto que su adsorción a la superficie de oro se lleva a cabo mediante la adición oxidativa del enlace S-H a la superficie del metal, acoplada a la eliminación reductiva de un átomo de hidrógeno<sup>11,12</sup>:



La naturaleza del enlace covalente entre el sustrato de oro y el átomo de azufre (Au-S-) ha sido confirmada por diversas técnicas<sup>13,14</sup>.

Una vez adsorbido el tiol sobre una superficie de oro su oxidación electroquímica ocurre posiblemente a través de la siguiente reacción<sup>15</sup>:



El producto de la oxidación del tiol es desorbido de la superficie de oro. La reacción (2) ocurre simultáneamente con la reacción de formación de óxido sobre la superficie de oro.

La carga que se genera durante la oxidación electroquímica del tiol puede ser medida y utilizada para estimar la cobertura superficial del tiol sobre la superficie de oro ( $\Gamma$ , en nmol/cm<sup>2</sup>), de acuerdo a la reacción (2).

La técnica electroquímica VC permite evaluar de una manera sencilla las características de las monocapas autoensambladas. Esta técnica proporciona información útil sobre la distribución de defectos como huecos presentes en las monocapas autoensambladas, así como la permeabilidad de éstas a determinadas especies electroactivas<sup>16</sup>. Además, permite investigar la reversibilidad de procesos electroquímicos y la estabilidad del analito en los diferentes estados de oxidación que puede presentar dicho proceso electroquímico, así como, evaluar el estado de limpieza de la superficie electródica y los procesos de adsorción que se pueden originar sobre dicha superficie<sup>17</sup>.

En el presente trabajo se utilizaron las técnicas de VC y VOC para estudiar el comportamiento electroquímico de un electrodo de oro modificado con una monocapa autoensamblada del ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico, un novedoso proligando organosulfurado sintetizado por el método de Contreras *et al.*<sup>18</sup>.

## Parte experimental

El ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico estudiado tiene un punto de fusión de 166 °C. Sus características espectroscópicas son:

*Espectrometría de masas (impacto electrónico):* P<sup>+</sup>, 249 m/z; (P<sup>+</sup>+1), 250; ion tropililo: 91 m/z.

*Espectroscopia Infrarroja (ν (cm<sup>-1</sup>), pastillas de KBr, d= débil, m= media, f = fuerte, a = ancha):* ν-N-H, 3424m,a; νS-H, 2546m; ν<sub>a</sub>(C=C)+ν<sub>a</sub>(C=N)+ν(C=C)<sub>fenilo</sub>, 1586f; ν(C=C)+δ(CH<sub>2</sub>)+ν(C=C)<sub>fenilo</sub>, 1484m; ν<sub>a</sub>(CSS-); 920d, ν<sub>s</sub>(CSS-), 780m.

*Absorción electrónica (λ,nm (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)), soluciones de 1x10<sup>-3</sup> M en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:* 226(13920), 313(7020), 413 (35208).

*Resonancia Magnética Nuclear (DMSO-d<sub>6</sub>); RMN-<sup>1</sup>H (d= doblete, t= triplete; q = quintete, m = multiplete):* δ 12,72 (6,2Hz,1H,t); δ 7,27 - 7,38 (5H,m); δ 4,89 (1H,s); δ 4,57 (6,2Hz,2H,d); δ 2,76 (7,5Hz,2H,t); δ 2,70 (7,7Hz,2H,t); δ 1,86 (7,5Hz,2H,q). RMN-<sup>13</sup>C: δ 191,0; δ 171,3; δ 136,0; δ 129,0; δ 127,9; δ 127,0; δ 119,0; δ 49,3; δ 34,1; δ 33,3; δ 20,1.

Los experimentos por VC y VOC se realizaron utilizando una celda de vidrio de un compartimiento y tres electrodos. Un electrodo de Ag/AgCl (sat) fue utilizado como electrodo de referencia y un alambre de platino como electrodo secundario. Como electrodo de trabajo se utilizaron dos tipos de electrodos de oro (discos,  $r = 0,9$  mm):

(a) *Electrodo modificado electroquímicamente.* El electrodo de oro fue pulido con diferentes grados de alumina (0,3 y 0,05  $\mu\text{m}$ ) provenientes de la Buehler, usando agua desionizada como lubricante. Posterior a dicha limpieza mecánica, el electrodo de oro fue ciclado por VC (200  $\text{mV s}^{-1}$  entre -0,2V y +1,5V vs. Ag/AgCl (sat)) en una solución 0,1M  $\text{HClO}_4$  durante sesenta barridos.

(b) *Electrodo modificado electroquímica y químicamente con un tiol novel.* Una vez que el electrodo de oro fue tratado siguiendo el procedimiento descrito anteriormente se procedió a su modificación química sumergiendo dicho electrodo en una solución saturada de ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-ditiocarboxílico ( $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NS}_2$ ) en cloroformo, durante tiempos pre-determinados. Luego el electrodo es lavado con cloroformo para remover la cantidad de tiol que se ha adsorbido físicamente en las paredes cercanas al disco de oro.

Los experimentos por VC y VOC se realizaron utilizando un analizador electroquímico  $\mu\text{AUTOLAB}$ . Todo el material de vidrio fue lavado inicialmente con detergente y abundante agua desionizada. Los reactivos fueron de grado analítico (RDH) y utilizados sin ningún tratamiento adicional de purificación.

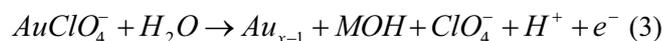
## Resultados y discusión

i) *Determinación del área real y factor de rugosidad (FR) del electrodo de oro:*

Método I: Determinación de la carga del pico de reducción correspondiente a la redisolución catódica del óxido formado sobre oro.

La figura 1 muestra los voltamperogramas obtenidos por VC con un electrodo de oro previamente tratado mecánica y electroquímicamente (A) y con el electrodo de oro previamente tratado por limpieza mecánica, electroquímica y modificado químicamente con el ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-ditiocarboxílico (B) de acuerdo al procedimiento descrito en la parte experimental. El intervalo de potencial de barrido -0,2 V a +1,5 v vs Ag/AgCl incluye la región de formación de la doble capa (+0,1 a +0,9 V), así como la regiones de formación de los óxidos de oro y de oxidación del tiol (+0,9 a +1,5 V). En el

voltamperograma A se observa un pico de oxidación a +1,3 V el cual es atribuido a la formación de los óxidos de oro:



y un pico de reducción a +0,9 V, correspondiente a la redisolución catódica de los óxidos formados:

En el voltamperograma B se aprecia un pico de oxidación a +1,32 V correspondiente a la oxidación del tiol y a la formación de los óxidos de oro sobre la superficie de oro de acuerdo a la siguiente reacción:



La forma del voltamperograma y las regiones antes mencionadas son similares a las reportadas para oro policristalino<sup>19</sup> y a las reportadas en la fabricación y caracterización de ultra y microelectrodos de oro<sup>20</sup>.

El área geométrica ( $A_g$ ) del electrodo de oro en forma de disco se determinó a partir de la relación  $A_g = \pi \times r^2$ , donde  $r$  es el radio medido del disco de oro. El área geométrica fue de 0,02545  $\text{cm}^2$ .

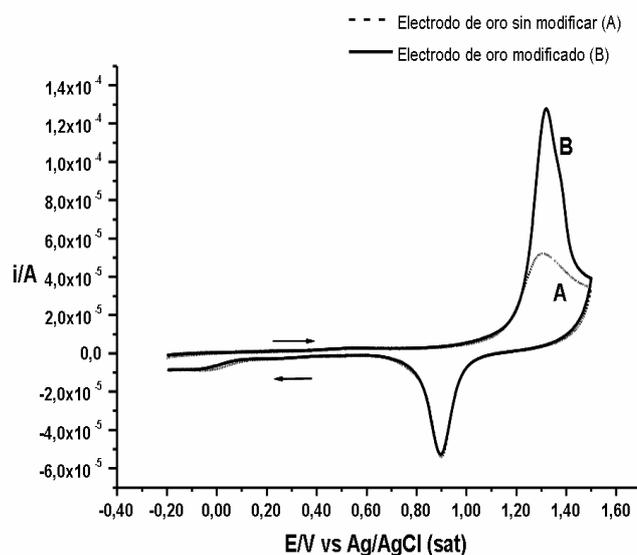
El área real ( $A_r$ ) del electrodo de oro, se determinó por el método de desorción de óxidos. Del voltamperograma A en la figura 1, se determinó la carga experimental ( $Q_{\text{exp}}$ ) expresada en  $\mu\text{C}$ , del pico de reducción correspondiente a la redisolución catódica del óxido formado. La carga teórica ( $Q_{\text{teo}}$ ), expresada en  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , se calculó a partir de las curva de carga catódica vs. potencial de anodización propuesta por Brummer *et al.*<sup>21</sup>, dicha carga es independiente del pH. El área real se toma como el cociente entre la carga experimental y la carga teórica. El área real así determinada fue de 0,03033  $\text{cm}^2$ . El FR del electrodo fue determinado a través de la relación  $\text{FR} = A_r/A_g$  obteniéndose un valor de 1,19.

Método II. Relación  $I_{pa, \text{exp}}/I_{pa, \text{teórico}}$

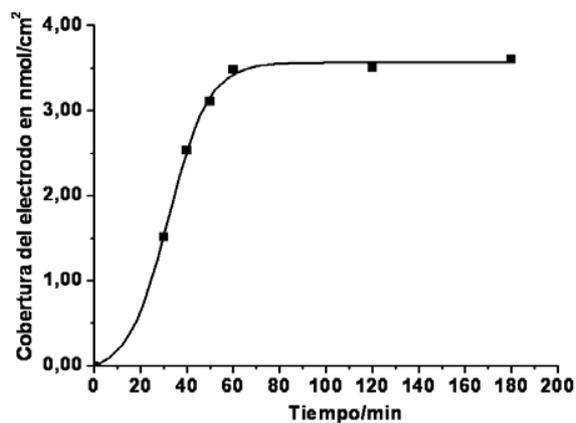
El área real del electrodo de oro fue determinada a través de la relación  $I_{pa, \text{exp}}/I_{pa, \text{teórico}}$ , donde  $I_{pa, \text{exp}}$  es la corriente del pico de oxidación del ión  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  en solución buffer acetato obtenida por VC a 300  $\text{mV s}^{-1}$  (figura 4) y  $I_{pa, \text{teórico}}$  es la corriente que se calcula a partir de la ecuación de Randles-Sevcik:

$$I_{pa} = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} D^{1/2} \nu^{1/2} AC \quad (5)$$

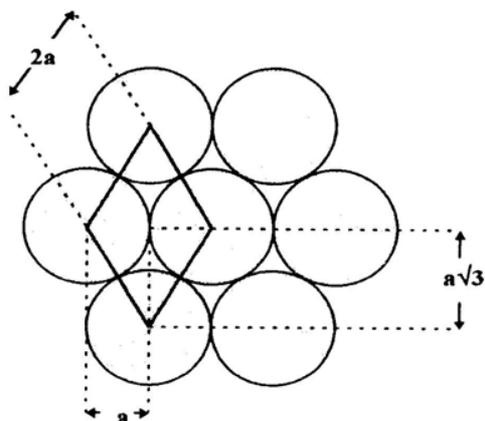
donde  $n$  es el número de electrones transferidos,  $D$  es el coeficiente de difusión del ión  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $7,6 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $\nu$  es la velocidad de barrido (0,3 V/s),  $A$  es el área geométrica del electrodo de oro (0,02545  $\text{cm}^2$ ),  $C$  es la concentración de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $1 \times 10^{-3}$  M).



**Figura 1.** Voltamperogramas cíclicos obtenidos para: (A) electrodo de oro y (B) oro modificado químicamente en una solución de  $HClO_4$  0,1 M.  $v=200 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 2.** Comportamiento de la cobertura superficial del electrodo de oro en función del tiempo que se sumerge en una solución saturada de ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico en cloroformo



**Figura 3.** Representación de la estructura de empaquetamiento hexagonal de una monocapa de un tiol sobre una superficie de oro

De la figura 4 se tiene que  $I_{pa \text{ exp}} = 1,25 \times 10^{-5}$  A. De la ecuación (5),  $I_{pa \text{ teórico}}$  es igual a  $1,03 \times 10^{-5}$  A. El  $FR$  se determina a partir del cociente entre las corrientes experimental y teórica. A partir de dicho valor se determina el área real a través de la relación:

$$FR = \frac{I_{pa \text{ exp}}}{I_{pa \text{ teórico}}} = \frac{A_r}{A_g} \rightarrow A_r = FR \times A_g$$

El área real determinada fue de  $0,03079 \text{ cm}^2$ . Este resultado concuerda con el obtenido por el método I.

ii) *Determinación de la cobertura superficial del ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico sobre el electrodo de oro*

La diferencia de carga entre las ondas de oxidación de ambos voltamperogramas registrados en la figura 1, en el intervalo de potencial de +1,0 a +1,5 V vs Ag/AgCl (sat) corresponden a la carga de oxidación del tiol adsorbido sobre la superficie electródica ( $Q_{\text{tiol ads}}$ ) de acuerdo a la ecuación (2). A partir de esta carga de oxidación se puede calcular la cobertura superficial ( $\Gamma$ ), es decir la cantidad de nmoles del ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico adsorbido sobre la superficie de oro por  $\text{cm}^2$ , a través de la siguiente ecuación:

$$\Gamma = \frac{Q_{\text{tiol ads}}}{n_e F A} \quad (6)$$

donde  $Q_{\text{tiol ads}}$  es la carga correspondiente a la oxidación del tiol,  $n_e$  es el número de electrones involucrados en dicho proceso,  $F$  es la constante de Faraday y  $A$  es el área real de la superficie electródica.

La figura 2 muestra la relación entre  $\Gamma$  y el tiempo que se sumerge el electrodo de oro en la solución saturada del ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico en cloroformo. Se puede observar que a partir de los 60 minutos no se adsorbe de manera apreciable el tiol y a partir de ese tiempo se llega a un valor de cobertura máximo de  $3,5 \text{ nmoles/cm}^2$ .

La cobertura superficial de una monocapa completa de un tiol de cadena corta sobre una superficie de oro se puede estimar si se considera que los átomos de S de cada molécula del tiol se adsorben formando un empaquetamiento hexagonal debido a que estos son más grande que los átomos de oro presente en la superficie electródica.

En la figura 3 se observa que cada átomo de S adsorbido tiene otros seis átomos de S que lo rodean.

El área ocupada por 1 átomo corresponde al área del paralelogramo mostrado en dicha figura, es decir que el área que ocupa dicho átomo es igual a:

$$A_{\text{átomo}} = 2a^2 \sqrt{3} \quad (7)$$

donde  $a$  es el radio del átomo de azufre y es igual a  $1,04 \text{ \AA}$ . De acuerdo a la literatura la adsorción de un tiol sobre la superficie de oro se lleva a cabo mediante la adición oxidativa del enlace S-H a la superficie del metal siendo el número de electrones involucrados igual a 1. Por lo tanto si se considera 1 electrón por cada átomo de S adsorbido, la carga por unidad de área de una monocapa de un tiol de cadena corta es igual a:

$$Q_{\text{monocapa}} = \frac{nxq}{A_{\text{átomo}}} = 427,70 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \quad (8)$$

donde  $n = 1$  y  $q = 1,6025 \times 10^{-19} \text{ C}$  (carga elemental del electrón).

Por lo tanto la cobertura superficial de una monocapa completa de un tiol de cadena corta puede ser determinada dividiendo  $Q_{\text{monocapa}}$  entre la constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ):

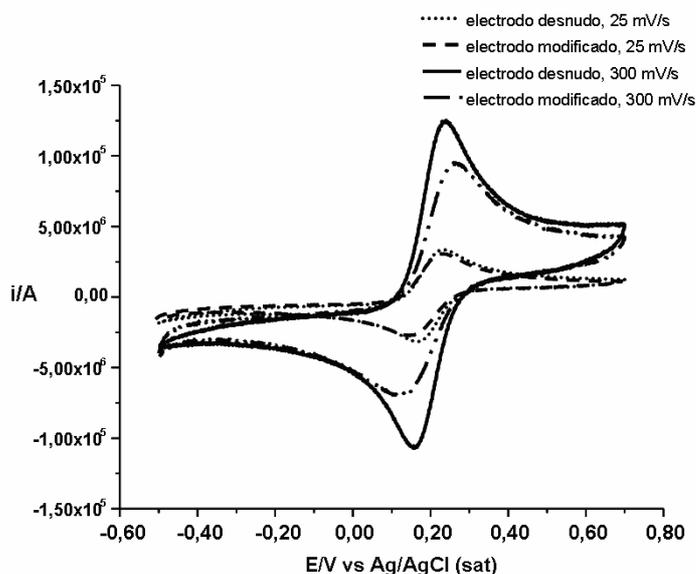
$$\Gamma_{\text{monocapa}} = \frac{Q_{\text{monocapa}}}{F / \text{mol}} = 4 \text{ nmol/cm}^2 \quad (9)$$

El valor de la cobertura superficial del ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico obtenido experimentalmente corresponde a un 87,5 % del valor teórico para una monocapa autoensamblada adsorbida formando un empaquetamiento hexagonal.

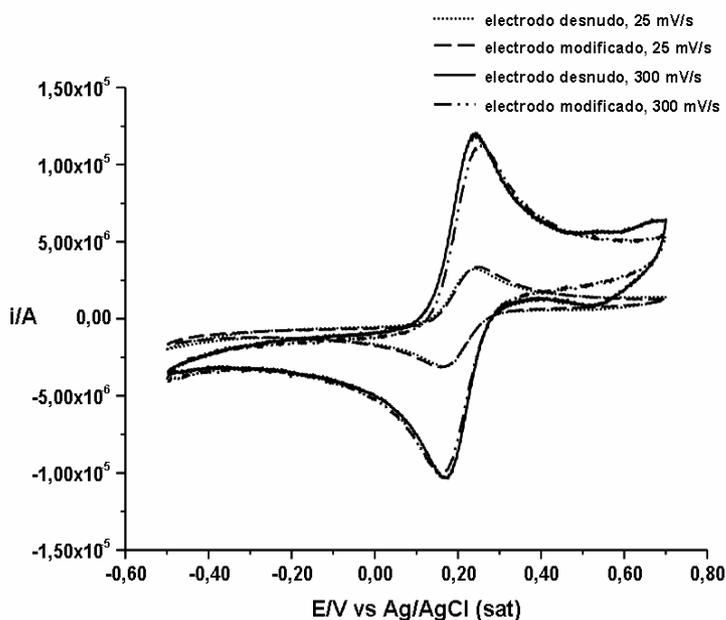
iii) *Respuesta electroquímica de la pareja redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  sobre un electrodo de oro sin modificar y modificado con el ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico.*

La cinética de transferencia electrónica de la pareja redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  en el electrodo de oro sin modificar y modificado químicamente con el ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico fue investigada tanto en medio ácido como en medio básico, utilizando la técnica de VC.

La figura 4 muestra, en un conjunto de voltamperogramas, el comportamiento electroquímico de un electrodo de oro desnudo y modificado en una solución reguladora de acético/acetato ( $\text{pH} = 4,2$ ) +  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , a dos diferentes velocidades barrido ( $25$  y  $300 \text{ mV s}^{-1}$ ). Se observa que la transferencia electrónica de la pareja redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  no es bloqueada completamente por la monocapa del ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico. Es decir, la monocapa parece ser porosa y permite que puedan difundir estos iones hasta la superficie del electrodo de oro.



**Figura 4.** Familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos en una solución reguladora acético/acetato (pH = 4,2) +  $1 \times 10^{-3}$  M de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  con un electrodo de oro desnudo y modificado con el ácido 2-*N*-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico a dos diferentes velocidades de barrido



**Figura 5.** Familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos en una solución reguladora acético/acetato (pH = 7,2) +  $1 \times 10^{-3}$  M de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  con un electrodo de oro desnudo y modificado con el ácido 2-*N*-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico a 25 y 300  $\text{mV s}^{-1}$ .

A 25  $\text{mV/s}$  la cinética de transferencia electrónica es casi la misma en ambos electrodos. Este comportamiento sugiere que a velocidades de barrido bajas la pareja redox tienen el tiempo suficiente para difundir a través de la monocapa, mientras que a 300  $\text{mV/s}$  la transferencia

electrónica de la pareja redox es afectada. Las corrientes, tanto del pico anódico como catódico, disminuyen en el electrodo modificado y la diferencia de potencial entre los picos de oxidación y reducción se incrementa con respecto al electrodo desnudo. Es decir que a 300  $\text{mV/s}$ , contrario a

lo que se observa en el electrodo desnudo, la cinética de transferencia electrónica deja de ser reversible en el electrodo modificado.

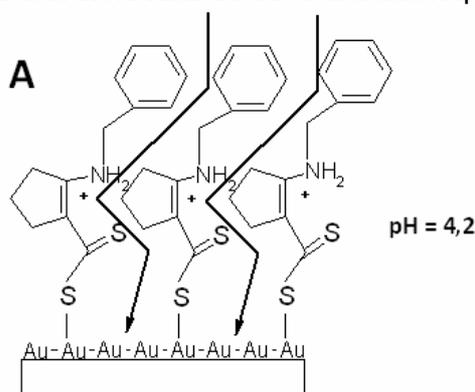
La figura 5 muestra, en un conjunto de voltamperogramas, el comportamiento electroquímico de ambos electrodos en una solución reguladora acético/acetato (pH = 7,2) +  $1 \times 10^{-3}$  M  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  a dos diferentes velocidades de barrido (25 y 300  $\text{mV s}^{-1}$ ).

A pH = 7,2 se observa que la cinética de transferencia electrónica de la pareja redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  es muy similar para ambos electrodos, a las dos velocidades de barrido consideradas. Este comportamiento difiere al observado a pH = 4,2, lo que sugiere que al cambiar de un medio ácido a uno básico ocurre un cambio en la carga de la monocapa, haciendo que la misma sea menos permeable a la pareja redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  en medio ácido que en medio básico. El esquema 1 muestra el comportamiento de la monocapa a pH ácido y pH básico.

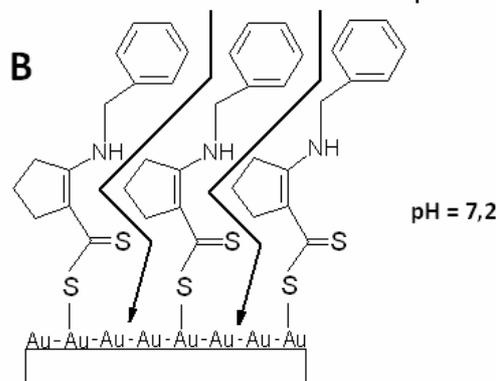
iv) Respuesta electroquímica de los iones Cu(II) sobre un electrodo de oro sin modificar y modificado con el ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico.

Las figuras 6 y 7 muestran las familias de voltamperogramas cíclicos obtenidos con el electrodo de oro sin modificar y modificado, respectivamente, en una solución buffer acético/acetato (pH = 4,2) +  $1 \times 10^{-2}$  M de iones Cu(II). Los estados del proceso de adsorción y desorción del metal depositado a sub-potenciales (monocapa de cobre) y la oxidación del metal depositado a potenciales mayores a  $E_{\text{red}}^0$  (deposito masivo de cobre) en el electrodo de oro sin modificar son observados cuando el limite del potencial negativo es disminuido en intervalos de 100 mV a partir +0,3 V (figura 6). A +0,28 V el pico A corresponde a la adsorción de una monocapa de cobre. A medida que se disminuye el potencial catódico a potenciales más negativos de 0,0 V se va desarrollando un pico ancho alrededor de -0,1 V (pico B) el cual es atribuido a la reducción del Cu (II) en  $E_{\text{red}}^0$  y a potenciales más negativos de éste. Simultáneamente, comienza a desarrollarse el pico B\* en la dirección anódica entre +0,05 y +0,15 V. Este pico es atribuido a la oxidación del cobre depositado a potenciales más negativos de  $E_{\text{red}}^0$ . El potencial de pico de la redisolución de la monocapa de cobre (pico A\*) se observa a +0,32 V. La diferencia entre el pico B\* y A\* es de 0.20V.

#### Reducción de los canales a través de la monocapa



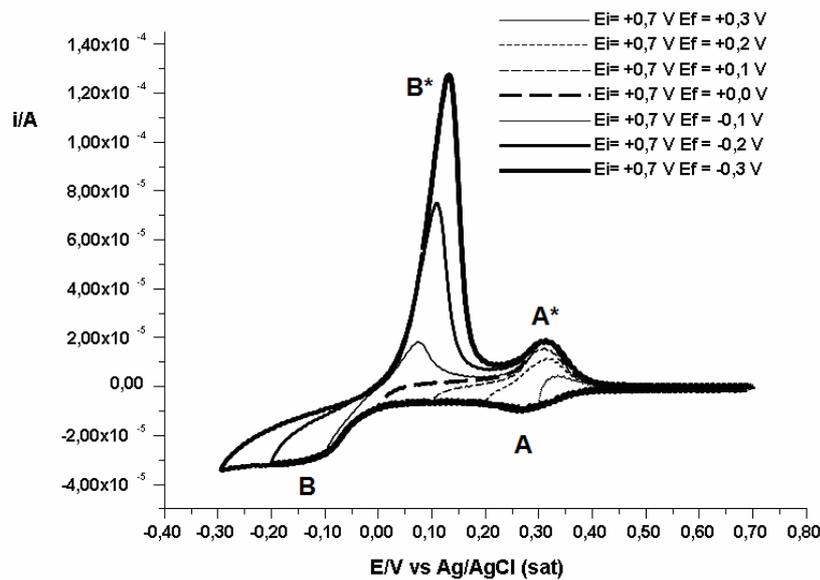
#### Canales a través de la monocapa



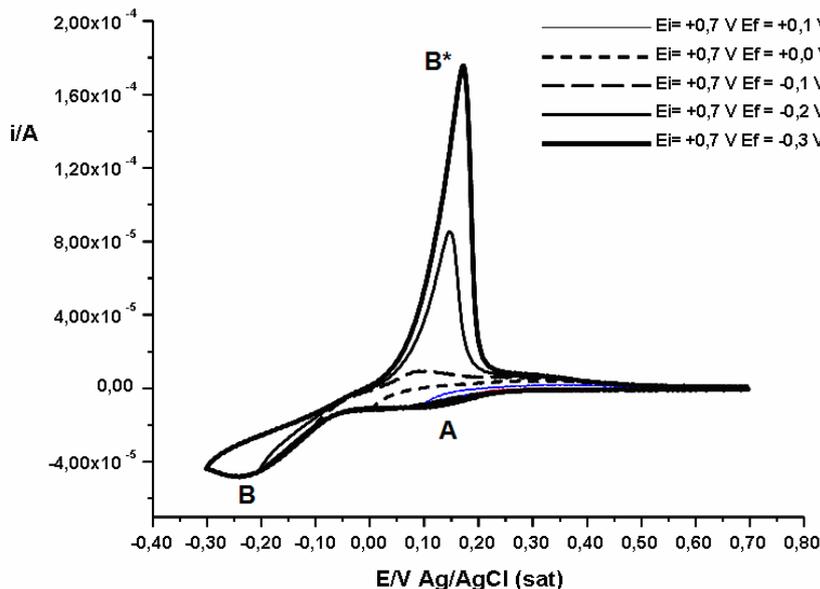
**Esquema 1.** Comportamiento de la monocapa autoensamblada del ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico a pH ácido y pH básico.

Sin embargo, cuando se utiliza el electrodo modificado con el tiol (figura 7) los estados del proceso de adsorción y desorción del metal depositado a potenciales menores a  $E_{red}^0$  (monocapa de cobre) no se observan claramente, mientras que los estados del proceso de adsorción y desorción correspondientes a la reducción y oxidación respectiva del metal a potenciales mayores a  $E_{red}^0$  se observan claramente. Este comportamiento sugiere que la monocapa autoensamblada actúa como barrera física del

proceso de formación de la monocapa del metal a potenciales por debajo de  $E_{red}^0$  cuando el pH de la solución es igual a 4,2. Por otro lado, se observa que la corriente del pico  $B^*$  que se registra con el electrodo modificado es mayor con respecto a la que se registra con el electrodo sin modificar y el potencial de reducción de dicho proceso se desplaza hacia valores más positivos en el electrodo modificado.



**Figura 6.** Familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos en una solución reguladora acético/acetato (pH = 4,2) +  $1 \times 10^{-2}$  M de iones Cu(II) con un electrodo de oro sin modificar

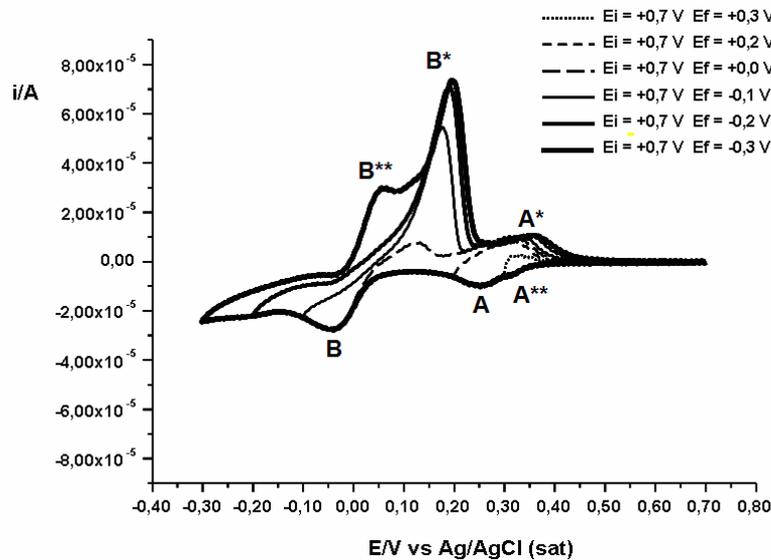


**Figura 7.** Familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos en una solución reguladora acético/acetato (pH = 4,2) +  $1 \times 10^{-2}$  M de iones Cu(II) con un electrodo de oro modificado con el ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico

Estos resultados pueden ser explicados considerando el esquema 1, en el que se muestra que la monocapa no es compacta. Su estructura porosa podría estar originando la formación de canales a través de la misma. A pH 4,2 el átomo de nitrógeno presente en la cadena de cada molécula de tior adsorbida es protonado confiriéndole una carga parcial positiva a los canales que se pudieran estar originándose a través de la monocapa, haciendo en primer lugar que se produzca una atracción electrostática con el grupo C=S presente en la cadena del tior adsorbido lo cual podría conducir a una disminución en el tamaño de los canales y en segundo lugar a la repulsión electrostática que experimentan los iones Cu (II) a potenciales menores a  $E_{red}^0$  a través de los canales con carga parcial positiva que pudieran haberse originado en la monocapa en medio ácido. De acuerdo a lo explicado anteriormente la corriente del pico B\* podría ser atribuida a la desorción del metal

depositado a potenciales mayores a  $E_{red}^0$  en los canales presentes en la monocapa autoensamblada del tior.

A pH 7,2 (figuras 8 y 9), el comportamiento electroquímico que se observa con los electrodos sin modificar y modificado con el tior, respectivamente, en una solución de iones Cu(II) es diferente al observado a pH 4,2. En la figura 8 se observan dos picos en la región de formación de la monocapa del metal a potenciales menos positivos que  $E_{red}^0$  (picos A y A\*\*) y se observan, además, dos picos de redisolución entre +0,05 y +0,2 V (pico B\*\* y pico B\*), correspondientes a la oxidación del metal depositado a potenciales mayores a  $E_{red}^0$  (deposito masivo). Las corrientes de estos picos son menores a las observadas en la figura 6 y su potencial de oxidación aparece desplazado hacia valores más positivos.



**Figura 8.** Familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos en una solución reguladora acético/acetato (pH 7,2) +  $1 \times 10^{-2}$  M de iones Cu(II) con un electrodo de oro sin modificar

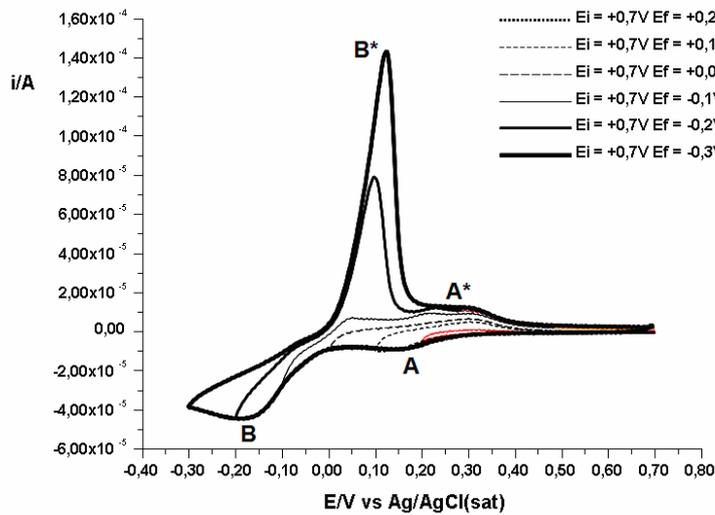
Cuando se utiliza el electrodo modificado con el tior (figura 9) se observa que los estados del proceso de adsorción y desorción del metal depositado a potenciales  $< E_{red}^0$  (monocapa de cobre) son más definidos con respecto a los obtenidos en la solución a pH = 4,2. De acuerdo al esquema 1, a pH = 7,2 los canales que se estarían formando a través de la monocapa son más grandes que a pH 4,2, lo cual permite el ingreso de iones Cu (II) sin dificultad a través de dichos canales permitiendo por lo tanto que se puedan apreciar los estados del proceso de adsorción y desorción del metal depositado a potenciales  $< E_{red}^0$ . Esto es atribuido a cambios en el arreglo espacial de los grupos funcionales presentes en la monocapa por

cambios de la densidad de carga en la monocapa autoensamblada del tior por cambios en el pH.

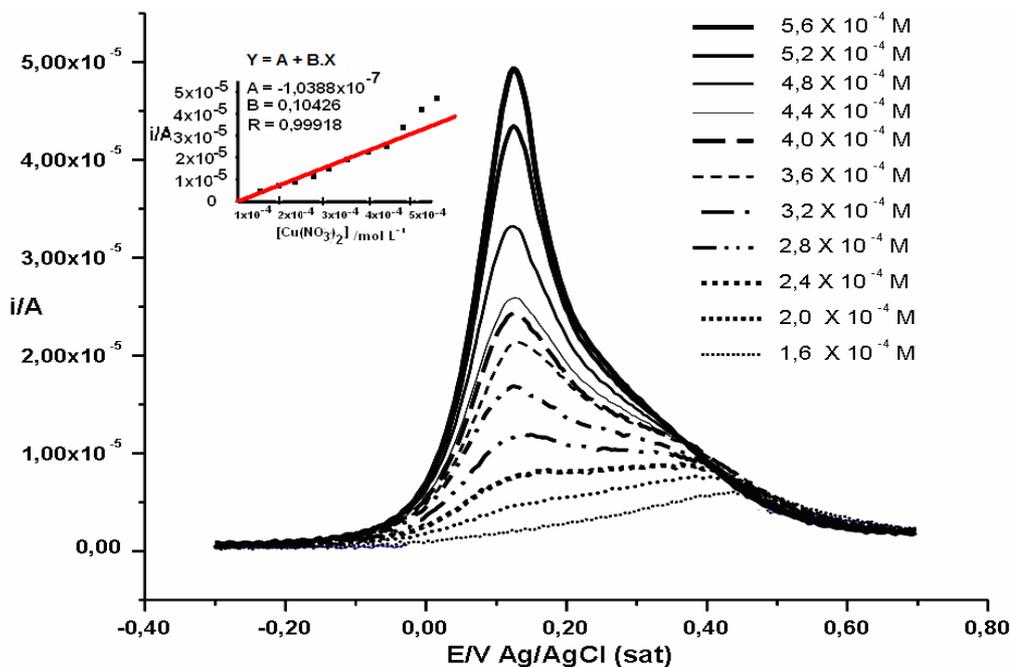
Cuando el electrodo modificado se sumerge en una solución reguladora + iones Cu (II) a pH = 4,2 ó 7,2, durante un determinado tiempo a circuito abierto y luego es utilizado en una solución blanco donde se le aplica primero un potencial de  $-0,25$  V durante un determinado tiempo y luego un barrido de potencial en la dirección anódica por VOC, no se observa ningún pico de oxidación del metal. Estos resultados indican que en el electrodo modificado no se pueden preconcentrar los iones Cu(II) a circuito abierto a través de las interacciones de los grupos funcionales presentes en el tior con los iones metálicos.

En cambio, cuando dicho electrodo modificado se introduce en una solución reguladora + iones Cu(II) de concentración variable a pH = 4,2 ó 7,2, y se le aplica un potencial de -0,25 V durante un determinado tiempo y luego se coloca en una solución blanco y se realiza un barrido de potencial en la dirección anódica, se observa el comportamiento descrito en las figuras 10 y 11.

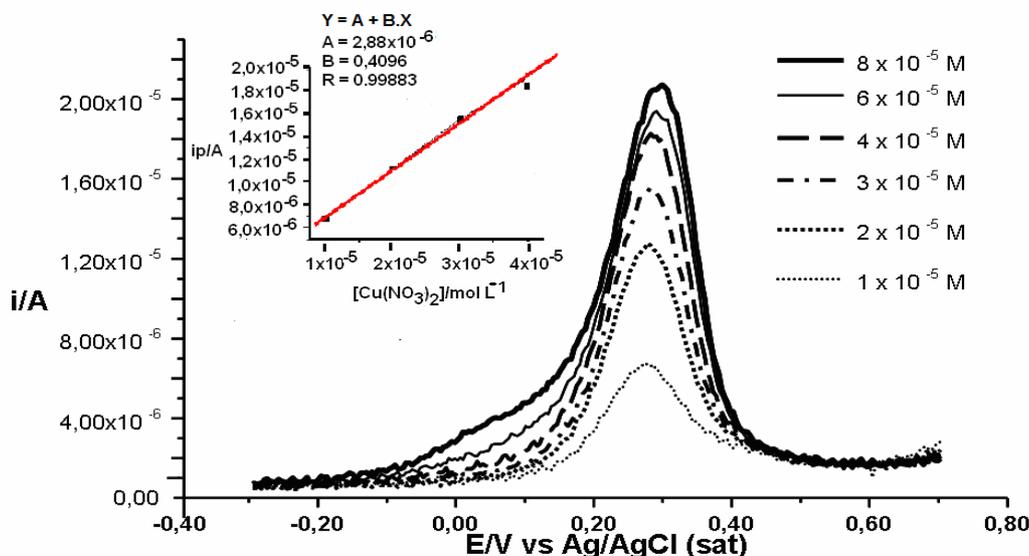
A pH = 4,2 (figura 10) se observa que el pico de oxidación del cobre depositado a potenciales más negativos que  $E_{red}^0$  comienza a definirse y hacerse proporcional a la concentración de iones Cu (II) cuando la misma es  $> 1,5 \times 10^{-4}$  M. El limite detección (LD) obtenido fue de 140  $\mu$ M para Cu (II).



**Figura 9.** Familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos en una solución reguladora acético/acetato (pH = 7,2) +  $1 \times 10^{-2}$  M de iones Cu(II) con un electrodo de oro modificado con el ácido 2-N-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico



**Figura 10.** Familia de voltamperogramas obtenidos por VOCDA en una solución reguladora acético/acetato (pH = 4,2) con un electrodo de oro modificado después de su inmersión en solución reguladora acético/acetato (pH = 4,2) de concentración variable en iones Cu(II) y aplicación de un potencial de -0,25 V durante un tiempo determinado.



**Figura 11.** Familia de voltamperogramas obtenidos por VOCDA en una reguladora acético/acetato ( $pH = 7,2$ ) con un electrodo de oro modificado después de su inmersión en solución reguladora acético/acetato ( $pH = 7,2$ ) de concentración variable en iones  $Cu(II)$  y aplicación de un potencial de  $-0,25 V$  durante un tiempo determinado

A  $pH = 7,2$  (figura 11) se observa que el pico de la redisolución de la monocapa de cobre a potenciales menos positivos que  $E_{red}^0$  comienza a definirse y hacerse proporcional a la concentración de iones  $Cu(II)$  cuando la misma es  $\geq 1 \times 10^{-5} M$ . El LD fue de  $8 \mu M$  para  $Cu(II)$

## Conclusiones

La monocapa autoensamblada del compuesto novel (ácido 2-*N*-bencil-1-ciclopenten-di-tiocarboxílico) no es compacta sino porosa. La transferencia electrónica de las especies iónicas estudiadas sobre el electrodo modificado no es bloqueada completamente y se ve afectada por la naturaleza de la carga de las especies redox y por la carga parcial que se origina en la monocapa autoensamblada del tiol en función del  $pH$  de la solución.

La porosidad de la monocapa autoensamblada del tiol sobre el electrodo de oro permite determinar la concentración de iones  $Cu(II)$  que se depositan en medio básico a potenciales menores al potencial reversible de Nernst ( $LD = 140 \mu M$ ) y en medio ácido a potenciales mayores al potencial reversible de Nernst ( $LD = 8 \mu M$ ). Este tipo de sensor electroquímico podría ser utilizado para la detección y cuantificación de iones  $Cu(II)$  en medios donde los electrodos metálicos sin ninguna protección o modificación son inactivados por la adsorción de moléculas orgánicas sobre sus superficies.

El comportamiento observado en relación a la carga parcial de la monocapa autoensamblada del tiol en función del  $pH$  de la solución podría ser utilizado para la detección

y cuantificación de ciertas sustancias biológicas de interés médico y farmacológico, como por ejemplo la dopamina, en presencias de interferentes como el ácido ascórbico ya que la misma bajo ciertas condiciones de  $pH$  se comporta como un ión de carga opuesta al ácido ascórbico.

## Agradecimiento

Los autores del presente trabajo desean agradecer al CDCHT-ULA por su financiamiento a través del proyecto FA-430-08-08-B y del ADG del Laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Farmacia y Bioanálisis.

## Referencias

1. Obirai J, Nyokong T. Electrochemical studies of manganese tetraaminophthalocyanine monomer and polymer. **Electrochim. Acta**, **49**, 1417-1428 (2004).
2. Diab N, Oni J, Schulte A, Radtke I, Blochl A, Schuhmann W. Pyrrole functionalised metalloporphyrins as electrocatalysts for the oxidation of nitric oxide. **Talanta**, **61**, 43-51 (2003).
3. Downard AJ. Electrochemically-assisted covalent modification of carbon electrodes. **Electroanalysis**, **12**, 1085-1096 (2000).
4. Cook MJ. Phthalocyanine thin films. **Pure Appl. Chem.**, **71**, 2145-2151 (1999).
5. Ulman A. An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-assembly, Academic Press, San Diego (1991).

6. Finklea HO. In: A.J. Bard and I. Rubinstein, Editors, *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 19, Marcel Dekker, New York (1996), p. 109.
7. Finklea HO. In: R.A. Meyers, Editor, *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications Theory and Instrumentations*, Vol. 11, Wiley, Chichester (2000), p. 10090.
8. Degen P, Shukla A, Boetcher U, Rehage H. Self-assembled ultra-thin coating of octadecylthinchlorosilane (OTS) formed at the surface of iron oxide nanoparticles. **Colloid Polymer. Science**, **286**, 159-168 (2008).
9. Ohtani, M, Sunagawa T, Kuwabata S, Yoneyama H. Preparation of a microelectrode array by photoinduced elimination of a self-assembled monolayer of hexadecylthiolate on a gold electrode. **J. Electroanal Chem.**, **396**, 97-102 (1995).
10. Godínez LA. Substratos modificados con monocapas autoensambladas: Dispositivos para fabricar sensores y estudiar procesos químicos y fisicoquímicos interfaciales. **Rev. Soc. Quím. Méx.**, **43**, 219-229 (1999).
11. Thomas RC, Sun L, Crooks M. Real-Time Measurements of the Gas-Phase Adsorption of n-Alkanethiol mono-and Multilayers on Gold. **Langmuir**, **7**, 620-622 (1991).
12. Chailapakul O, Sun L, Xy C, Crook M. Interactions between organized, surface-confined monolayers and vapor-phase probe molecules. 7. Comparison of self-assembling n-alkanethiol monolayers deposited on gold from liquid and vapor phases. **J. Am. Chem. Soc.**, **115**, 12459-12467 (1993).
13. Porter MD, Bright TB, Allara DL, Chidsey CED. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. **J. Am. Chem. Soc.**, **109**, 3559-3568 (1987).
14. Nuzzo RG, Zeglarski BR, Dubois LH. Fundamental studies of chemisorption of organosulfur compounds on Au (111). Implications for molecular-self-assembly on gold surfaces. **J. Am. Chem. Soc.**, **109**, 733-740 (1987).
15. Widring CA, Chung C, Porte MD. The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline Au and Ag electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, **310**, 335-359 (1991).
16. Vergeheese TM, Berchmans S. Evaluation of monolayers and mixed monolayers formed from mercaptobenzothiazole and decanethiol as sensing platforms. **Materials Chemistry and Physics**, **83**, 229-238 (2004).
17. Menolasina S. "Fundamentos y Aplicaciones de Electroquímica", Editorial Consejo de Publicaciones ULA, Mérida, Venezuela. 2004.
18. Contreras RR, Fontal B, Reyes M, Suárez T, Bellandi F, Rodríguez A, Cancines P. Síntesis y Caracterización de Nuevos Ligandos Derivados del Ácido 2-amino-1-ciclopenten-1-ditiocarboxílico. **Acta Cient. Venez.**, **55**, 398-401 (2004).
19. Hoare J. A cyclic voltammetric study of the gold-oxygen system. **J. Electrochem. Soc.**, **131**, 1808-1815 (1984).
20. Menolasina S. Fabrication and characterization of gold ultra and microelectrodes. **Rev. Téc. Ing. Univ Zulia**, **27**, 26-32 (2004).
21. Brummer SB, Makrides AC. Surface oxidation of gold electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, **111**, 1122-1128 (1964).