

# MONOCAMADAS AUTO-MONTADAS DE ALCANOTIÓIS – – DAS SUPERFÍCIES PLANAS À ESTABILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO

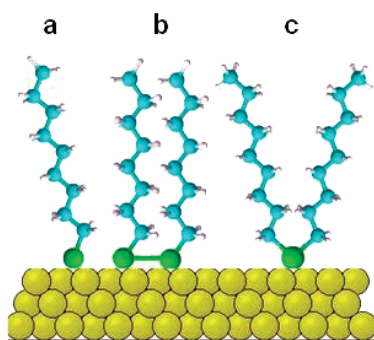
V.C. FERREIRA<sup>1,2</sup>, F. SILVA<sup>2</sup>, L.M. ABRANTES<sup>1,\*</sup>

Neste trabalho abordam-se alguns dos aspectos importantes da preparação, caracterização e propriedades de monocamadas auto-montadas de alcanotióis em superfícies de ouro, focando diversos factores que afectam a sua estrutura, organização e estabilidade. Releva-se o caso específico dos  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis e ainda a possibilidade de utilização de superfícies com formas e tamanhos diversos, o que constitui um método geral e altamente flexível de modificação de interfaces, importante no controle da síntese, propriedades e estabilização de suspensões coloidais de nanopartículas de ouro.

## INTRODUÇÃO

A organização de montagens moleculares em superfícies sólidas constitui uma forma viável de obter interfaces que, pelo controle das suas propriedades químicas e físicas (nomeadamente, composição, estrutura e espessuras) [1], são aplicáveis em diversos processos heterogêneos como a catálise, corrosão, lubrificação e adesão [1,2].

Em superfícies de ouro, as moléculas mais usadas são os alcanotióis, dialquildissulfuretos e dialquilsulfuretos, figura 1.



**Figura 1** Representação esquemática de compostos orgânicos de enxofre usados na formação de monocamadas em superfícies de ouro: (a) alcanotiol, (b) dialquildissulfureto e (c) dialquilsulfureto

A auto-montagem de monocamadas de tióis em ouro deve-se à forte inte-

racção química entre o átomo de S e a superfície [3]. A relativa simplicidade processual oculta a complexidade das interacções intermoleculares e interfaciais (tiol-substrato, grupo terminal-substrato, cadeia-cadeia e grupo terminal-grupo terminal) cujo balanço global determina a formação das monocamadas, quer cineticamente quer a nível estrutural [4,5].

O processo de formação e a caracterização das monocamadas auto-montadas (MC) em ouro têm sido amplamente estudados por diversas técnicas, incluindo espectroscópicas (infra-vermelho (IV) [1,6-16], Raman [17-20], fotoelectrões de raios-X (XPS) [10-13,16,21-31], de difracção (raios-X (DRX) [21,32,33], electrões [34] e átomos de hélio [5,31,35-37]), electroquímicas (voltametria cíclica (CV) [1,6-8,10,15,21,28,38-49], espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) [15,47-50], microbalança electroquímica de cristal de quartzo (EQCM) [46,51,52]), microscópicas (força atómica (AFM) [20,23,29,49,53-56], varrimento por efeito de túnel (STM) [3,5,21,38,47,48,53,57-65]), medidas de ângulo de contacto [6,23-25,50] e elipsometria [1,19,22,23,25,34].

Em resultado dos desenvolvimentos verificados e conhecimento adquirido surge a possibilidade de estabilizar nanopartículas de ouro (Au-NPs) com tióis, adicionando estes no passo de síntese ou por reacção de substituição de ligandos após a preparação das

suspensões coloidais, o que permite a obtenção de estruturas complexas funcionalizadas com interesse e aplicabilidade no domínio das nanociências e nanotecnologias.

## ORGANIZAÇÃO E ESTABILIDADE DAS MONOCAMADAS AUTO-MONTADAS

Em geral, um filme cristalino só pode ser obtido à temperatura ambiente se as interacções atractivas entre as cadeias alquilo, devido às forças de van der Waals, forem suficientemente fortes para as alinhar de modo paralelo [3]. Assim, dependendo do comprimento das cadeias, as MC podem variar de altamente densas e de fase tipo-cristalina (para cadeias longas,  $n \geq 10$ ) a pouco densas e parcialmente desordenadas (com cadeias curtas) [1,3,41]. Com a diminuição do comprimento da cadeia alquilo decresce a energia total das interacções atractivas entre cadeias, a cobertura superficial e a ordem intra- e intercadeia; neste caso, as moléculas adsorvidas em locais da superfície menos energéticos são mais susceptíveis de apresentarem desordem térmica [1].

Os  $n$ -alcanotióis ( $C_n$ -SH, grupo terminal  $-CH_3$ ) formam monocamadas com distintas periodicidades em diferentes superfícies de ouro. Diversas técnicas, como difracção de átomos de He, electrões e raios-X, têm permitido assumir que o S do tiol se liga à superfície de ouro, formando um tiolato,  $RS-Au(I)$  [26,32,33,45], numa camada

<sup>1</sup> CQB, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> CIQ-UP, Linha 4, Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal

\* e-mail: luisa.abrantes@fc.up.pt

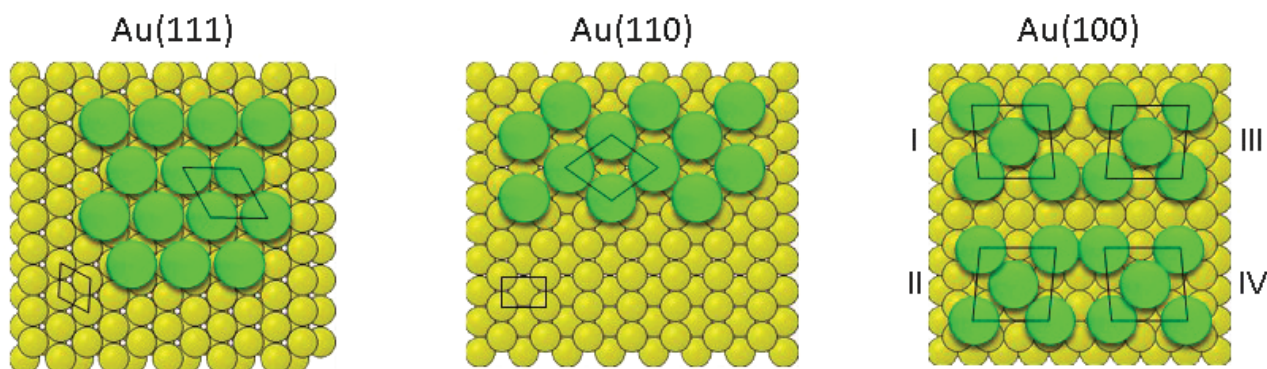
Tel.: +351 21 7500890; Fax: +351 21 7500088

com arranjo comensurável com uma estrutura  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  [3,6,9,34]<sup>1</sup>; crê-se que ocorre adsorção nos locais em que o átomo de S (com hibridização  $sp^3$ ) coordena com 3 de Au (*triple hollow sites*) da superfície Au(111) e removem a reconstrução  $(\sqrt{3}\times 22)$  [66]<sup>2</sup>. Nesta superfície, os grupos metilo terminais formam domínios com um arranjo hexagonal e uma periodicidade constante de  $5,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$  [3,6,9,34]. Simulações moleculares [67], espectroscopia de IV [1,6,11], difracção de raios-X [32,33] e de electrões [34] sugerem que as cadeias das moléculas estão inclinadas cerca de  $28\text{--}40^\circ$  em relação à normal com a superfície. Na figura 2 encontra-se uma representação esquemática da coordenação dos átomos de S nas superfícies Au(111), Au(110) e Au(100). Os parâmetros da célula unitária para o *n*-alcanotiol adsorvido em Au(110) sugerem que os átomos de S quimicamente adsorvidos removem a reconstrução  $(1\times 2)$  da superfície Au(110) (*missing row reconstruction*) e formam um arranjo comensurável com uma estrutura  $c(2\times 2)^3$  coordenando com 4 átomos de Au da superfície. A adsorção em Au(100) apresenta um padrão mais complexo com 4 tipos de domínios equivalentes, devido à sua simetria (*fourfold symmetry*), e incomensurável com a estrutura da superfície [36]. Este facto confirma a elevada importância que as interacções substrato-enxofre têm na determinação da periodicidade e densidade de empacotamento das moléculas na monocamada.

tivamente, reflectindo as diferentes energias de ligação ao substrato. No entanto, outros autores obtiveram em superfícies Au(111), valores entre 5,0-15 nm (para HS- $C_n$ , com  $6 \leq n \leq 10$ ) [59] e de  $\approx 32 \text{ nm}$  ( $n = 18$ ) [68] e fronteiras com largura de cerca de 0,2 a 0,3 nm [41], confirmando o aumento esperado do tamanho dos domínios com o comprimento da cadeia alquilo. Depressões típicas nas MC de *n*-alcanotióis (e ditióis - HS- $C_n$ -SH), analisadas por STM, apresentam uma profundidade de cerca de 0,24 nm, diâmetro médio de 2-5 nm e embora sejam observadas para diferentes comprimentos de cadeia ( $n = 3\text{--}18$ ), são mais numerosas em monocamadas de *n*-alcanotióis de cadeia longa [3,53,60]. Imagens de STM de escala atómica revelam a presença de uma camada ordenada nesses locais [3,53]. McDermott *et al.* [53] e Esplandiu *et al.* [48] sugerem que estas têm origem na superfície do substrato de ouro e não na estrutura da MC e que têm por base processos de reconstrução, com compressão na superfície de ouro devido à nucleação e agregação de moléculas [53] e à mobilidade dos átomos de ouro da superfície sob a monocamada, aumentada pela formação do tiolato RS-Au(I) [48,57]. Este efeito é ainda corroborado pela detecção de ouro na solução de formação da MC [57,60]; depressões nas fronteiras de domínio e ausência delas em superfícies com terraços de pequenas dimensões suportam o mecanismo proposto [53].

ção, com baixo grau de recobrimento [59] e após tratamento térmico [35].

Estudos por EQCM sugerem a possibilidade de formação de mono- e multi-camadas de HS- $C_n$ , dependendo do tempo de imersão e solvente usado. Kim *et al.* [70] verificaram que em solução etanólica, para  $t > 24 \text{ h}$ , ocorre a formação de multicamadas de 1-octadecanotiol e Schneider *et al.* [51] reportaram que, sob um potencial de adsorção aplicado e em acetonitrilo (ACN), ocorre a formação de multicamadas ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$  e  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ ), com uma cinética de adsorção rápida; em dimetilformamida (DMF) a cinética de adsorção é lenta, não tendo sido observada a formação de multicamadas. A informação obtida por EQCM encontra-se em concordância com outros estudos cinéticos realizados por Bain *et al.* [25], usando elipsometria e medidas de ângulo de contacto. Estes autores verificaram que a formação de MC de HS- $C_n$ , sem aplicação de potencial, em solução etanólica é sensível ao comprimento da cadeia alquilo (aumenta com  $n$ ), concentração de tiol, tipo de solvente e exibe uma cinética bifásica (adsorção rápida de uma camada imperfeita seguida por um processo de adsorção adicional e consolidação), envolvendo possivelmente o deslocamento de contaminantes, expulsão de solvente e difusão lateral na superfície para reduzir os defeitos e aumentar o empacotamento.



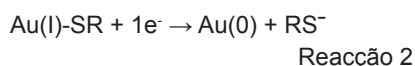
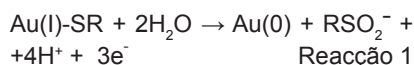
**Figura 2** Representação esquemática da coordenação dos átomos de S nas superfícies Au(111), Au(110) e Au(100). Adaptada com permissão da referência [36]. Copyright 1993, American Institute of Physics.

Camillone *et al.* [36] estimaram o tamanho médio dos domínios formados pelos grupos metílicos terminais de  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{SH}$  auto-montado nas faces Au(111), Au(110) e Au(100) em cerca de 22,8, 38,6 e 23,4 Å, respec-

De salientar que podem ser obtidas diferentes estruturas quando as monocamadas são depositadas por feixes moleculares [36], deposição em fase de vapor [69], MC de alcanotióis de cadeia curta, preparadas em solu-

Técnicas electroquímicas, como voltametria cíclica [45] e EQCM [46,51,52], permitem determinar a cobertura superficial de MC formadas pela adsorção química de tióis em Au. De acordo com o reportado por Porter e co-auto-

res [9,45] a desadsorção de tióis deve ocorrer em meio alcalino ( $\text{pH} > 11$ ), por um processo oxidativo envolvendo 3 electrões (reacção 1) ou redutivo envolvendo 1 electrão (reacção 2).



A carga eléctrica envolvida na desadsorção redutiva,  $Q_{\text{RS-Au(I)}}$ , de uma monocamada de alcanotiolato (depois de considerada a rugosidade superficial e de acordo com as descrições estruturais - cadeias densamente empacotadas com uma inclinação média de  $30^\circ$  em relação à normal com a superfície) com recobrimento de saturação numa estrutura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$  em Au(111) é de  $\approx 70\text{-}85 \mu\text{C cm}^{-2}$  [9,28,34,37,41,45,47,48,58].

O recobrimento superficial,  $\Gamma_{\text{RS-Au(I)}}$ , é determinado através da carga ( $Q_{\text{RS-Au(I)}}$ ) envolvida na reacção 2, usando a relação 1:

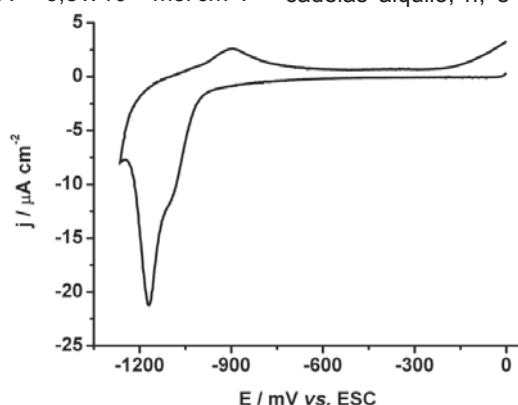
$$\Gamma_{\text{RS-Au(I)}} = Q_{\text{RS-Au(I)}} / nFA \quad (1)$$

onde  $n$  é o número de electrões envolvidos na reacção 2,  $F$  a constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ) e  $A$  a área geométrica do eléctrodo de ouro. Valores típicos de  $\Gamma_{\text{RS-Au(I)}} = 7,6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  têm sido reportados para  $\text{HS-C}_n$  ( $n > 10$ ) [7-9,21,34,37,47,48,62,65]. MC formadas a partir de alcanotióis de cadeia mais curta ( $n \leq 10$ ) podem apresentar valores de recobrimento superficial ligeiramente inferiores, provavelmente em consequência da menor organização da MC, como se ilustra na figura 3 para o 1-decanotiol, com valores de  $\Gamma \approx 6,8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ .

Embora, a partir de resultados de EQCM, Schneider *et al.* [51] tenham sugerido que o número de electrões envolvidos na desadsorção redutiva de MC de  $\text{HS-C}_n$  é  $n \neq 1$ , outros autores [9,71] verificaram a relação estequiométrica apresentada na reacção 2 ( $n = 1$ ) por comparação entre as cargas envolvidas na desadsorção redutiva e na conversão redox em monocamadas auto-montadas de tióis contendo grupos terminais electroactivos (como os ferrocenos,  $\text{FcC}_n\text{S}$ ;  $n = 6, 8$  e  $10$ , que apresentam um comportamento típico de um par redox ligado à superfície,  $j_p \propto v$ ) ou através da variação de massa observada por EQCM e a carga envolvida na desadsorção redutiva de MC de alcanotióis [46,51]. Discrepâncias entre os valores de recobrimento superficial obtidos a partir da carga envolvida na desadsorção redutiva ( $\Gamma_Q$ ) e da variação de massa registada por EQCM ( $\Gamma_{\Delta m}$ ) foram observadas por diversos autores [46,51] ( $\Gamma_Q > \Gamma_{\Delta m}$ ). Schneider *et al.* [51] sugerem que essas diferenças possam estar relacionadas com factores que afectam a carga da dupla camada,  $Q_{dl}$  (por ex.  $Q_{dl}$  aumenta com a densidade de defeitos e diminui com o comprimento da cadeia alquilo do tiol), e com a complexidade da ligação Au-S, nomeadamente com o número de electrões ( $n \neq 1$ ) requeridos para a desadsorção redutiva de tióis de superfícies de Au. No entanto, será também necessário ter em conta processos de transporte de massa, nomeadamente a adsorção de cationes do electrólito após desadsorção do tiol, como reportado por Kawaguchi *et al.* [46].

Os perfis voltamétricos são fortemente influenciados pelo comprimento das cadeias alquilo,  $n$ , e pela orientação

cristalográfica do substrato. Por desadsorção redutiva, para além da quantidade de tiol adsorvido, é também possível inferir sobre a estabilidade, energia de adsorção, orientação molecular, densidade e homogeneidade do empacotamento. Idealmente, é observado um pico de redução único - reacção 2 - e no varrimento anódico um pico de readsorção (reoxidação parcial do tiolato desadsorvido). Num segundo varrimento catódico, a desadsorção desta camada, geralmente a um valor de potencial mais positivo, indica menor organização e maior permeabilidade aos iões da solução (induzida pelo potencial) [9,47,48]. Assim, é de esperar que monocamadas menos densamente empacotadas desadsorvam a valores de potencial mais positivos. Tal como observado por STM, a desadsorção é acompanhada pelo aumento da desordem estrutural da MC a partir das depressões e degraus, o que corrobora resultados obtidos por cronoamperometria [72] e a consequente perda de domínios ordenados de tiol; a diminuição do número de depressões ocorrerá com o aumento da mobilidade superficial do tiolato [48]. A forma assimétrica das curvas de desadsorção e readsorção e a dependência dos potenciais de picos de corrente de  $n$ , resultam da irreversibilidade electroquímica, consequência dos processos de desadsorção/readsorção e das interações coesivas entre cadeias alquilo [41,45,73]. A relação entre as cargas de desadsorção redutiva e readsorção ( $n \leq 12$ :  $Q_{\text{desad.}}$ . Independente de  $n$  e  $Q_{\text{reads.}} < Q_{\text{desad.}}$  e para  $n \geq 12$ :  $Q_{\text{c}} \approx Q_{\text{a}}$ ) traduzem a diferente solubilidade e velocidade de difusão dos alcanotiolatos em função de  $n$  [41]. Os de cadeia mais longa têm grande tendência para permanecer nas imediações da superfície do eléctrodo e portanto readsorvem mais facilmente [41]. Zhong *et al.* [41] sugerem que na desadsorção de alcanotiolatos de cadeia longa ocorre a formação de micelas ou agregados nas proximidades da superfície do eléctrodo (ou mesmo na superfície, como observado em imagens de STM por Esplandiu *et al.* [48]). De uma maneira geral, os  $n$ -alcanotióis em superfícies monocristalinas puras Au(110), Au(111) e em Au/mica (tratado termicamente) e  $n$ -alcanotióis de cadeia curta ( $n < 11$ ) em superfícies atomi-



**Figura 3** Voltamograma cíclico obtido durante a desadsorção redutiva de uma monocamada formada a partir de 1-decanotiol (solução etanólica) em Au(111); NaOH 0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$ , velocidade de varrimento  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$



camente planas Au(111), apresentam um único pico de desadsorção redutiva. Este é deslocado para valores de potencial mais negativos nas superfícies de Au monocristalinas na ordem (110) > (111) em cerca de 200-300 mV [10] (reflectindo a diferença de energia de ligação do tiol - com igual  $n$  - nos substratos de Au) e com o aumento do comprimento das cadeias alquilo em cerca de 20 mV/grupo  $\text{CH}_2$  (devido ao aumento das interacções coesivas entre as cadeias) [1,41,45,73]. Um desdobramento do pico de desadsorção é, ainda, frequentemente observado. Em superfícies com características morfológicas distintas a nível microscópico, como a densidade de degraus ( $\text{Au/Si} \approx \text{Au/vidro} > \text{Au/mica}$ ), a separação dos picos (200-300 mV) reflecte as dissemelhantes energias de ligação do S ao substrato [10,21]. Em  $n$ -alcanotióis de cadeia longa, a separação de cerca de 20-100 mV [41], revela diferenças de empacotamento das cadeias alquilo com domínios moleculares de distintas ordens estruturais e tamanhos e transições de fase ordem-desordem (por analogia com o observado na redissolução de Pb a sub-potencial em Au(111), seriam de esperar separações entre os picos na ordem de 30-50 mV [21]). Imagens de STM, onde se observaram domínios ordenados entre 2-20 nm e fronteiras com largura de cerca de 0,2 a 0,3 nm (dimensões médias dos domínios devem aumentar com o comprimento das cadeias alquilo), corroboram esta possibilidade [3,30,53,59].

### TRANSFERÊNCIA ELECTRÓNICA ATRAVÉS DE MONOCAMADAS

Tem sido sugerido que a transferência electrónica (TE) através de monoca-

madras de alcanotióis pode ocorrer de três modos [1,6,38,74]: (i) através do filme por efeito de túnel, (ii) devido à permeabilidade da MC a iões e espécies em solução e (iii) em locais de defeito (onde a MC tem menor espessura) ou poros.

Segundo Oevering *et al.* [74] há evidência de TE, por efeito de túnel, numa escala de tempo de ns, em monocamadas (20 a 30 Å de espessura) de ácidos gordos (fosfolípidos) em filmes de Langmuir-Blodgett. Estudos electroquímicos demonstram que MC de  $n$ -alcanotióis de cadeia longa são consideravelmente impermeáveis a iões [6]. Em superfícies policristalinas de ouro onde aquelas são bem organizadas [49], constituem-se como barreiras de alta qualidade aos processos de TE e iónica. No entanto, podem existir defeitos nestas estruturas, nomeadamente devidos a facetamento cristalográfico, rugosidade superficial, complexidade da ligação S-Au e desvios dos parâmetros de malha ideais para o empacotamento das cadeias alquilo e grupos ligados ao substrato. As cadeias mais curtas promovem a perda de organização dos filmes, do que resulta uma diminuição da densidade de empacotamento e o início de permeabilidade a iões da solução [1].

### $\omega$ -ALCANOTIÓIS E MONOCAMADAS FUNCIONALIZADAS

A elevada força de ligação dos tióis ao Au, acima referida, permite a construção de monocamadas com propriedades específicas, seleccionando  $\omega$ -alcanotióis com diferentes grupos terminais ( $\text{X}-(\text{CH}_2)_n\text{-SH}$ ,  $\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{CO}_2\text{H}, \text{SH}$ , etc.) [6,11,25] ou formando MC mistas de diferentes tióis [12,26,75,76], figura 4.

As MC de tióis funcionalizados são relevantes no estudo de processos interfaciais tais como adesão, humedecimento, reconhecimento molecular e em dispositivos electrónicos moleculares. Questões relacionadas com a perturbação do empacotamento denso das cadeias de polimetileno pelos grupos terminais grandes (cujo tamanho afecta o espaçamento entre cadeias, podendo inclusivamente inserir desordem) ou com a natureza das interacções direccionais mais fortes do que o grupo  $-\text{CH}_3$  (por ex. ligações de hidrogénio) são de fundamental importância [6].

As monocamadas mistas podem ser preparadas por deposição simultânea [12,24,26,43,44,75-77] ou sequencial [24,57] dos seus componentes. No primeiro caso, a composição da MC é determinada pelas propriedades das moléculas, como comprimento da cadeia, grupo terminal e solubilidade (o tiol menos solúvel é depositado preferencialmente; comprimentos de cadeia semelhantes permitem obter uma MC mista mais homogénea), fracção molar de cada componente e concentração, identidade e temperatura do solvente e tempo de deposição [12,24,26,43,75-77]. Por exemplo, na preparação de MC mistas de tióis contendo os grupos terminais  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{OH}$ , a adsorção do primeiro é favorecida em relação ao segundo, o que pode estar relacionado com a formação de ligações de hidrogénio fracas entre os grupos  $-\text{OH}$  numa superfície rica em grupos metilo [26]. Alguns estudos sugerem que pode ocorrer a segregação de componentes da MC em domínios discretos [12,44,75,77], especialmente quando o comprimento das cadeias é muito diferente ou os

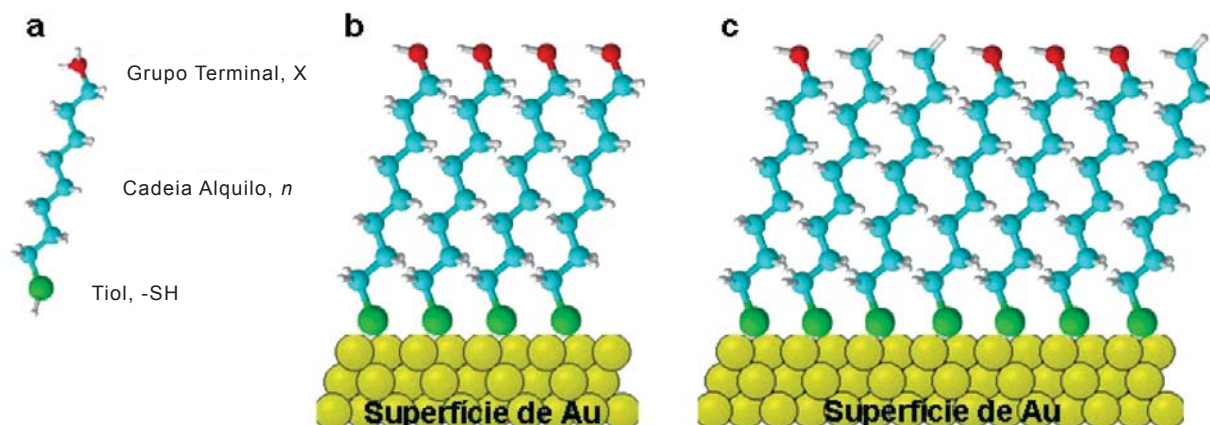
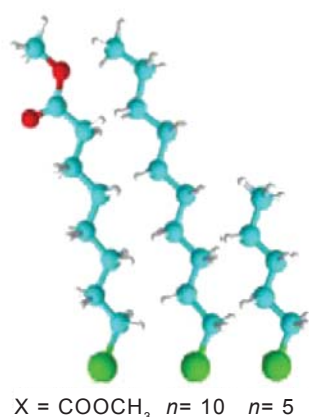


Figura 4 Esquema de monocamadas de (a)  $\omega$ -alcanotiol e (b) mista ( $n$ -alcanotiol /  $\omega$ -alcanotiol) em superfícies de Au

tióis apresentam características distintas, como exemplificado na figura 5.



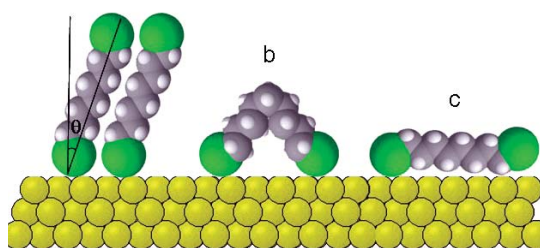
**Figura 5** Alcanoditióis com diferentes grupos funcionais (-COOCH<sub>3</sub> e -CH<sub>3</sub>) e comprimentos de cadeia alquila (5, 7 e 10)

Phong *et al.* [77] reportaram a formação de monocamadas auto-montadas constituídas por 3 componentes, exibindo domínios distintos constituídos por zonas de composição mista contendo AET-MES (AET = 2-amino-etanol; MES = ácido 2-mercapto-etano-sulfônico, hidrofílicos e cujas interações electrostáticas parecem favorecer a sua formação) e outras compostas de 1-dodecanotiol (hidrofóbico); verificaram que a formação, composição e predominância de cada um dos domínios depende da concentração inicial de cada tiol na solução de formação e do tempo de imersão. Esta abordagem constitui um modo simples de preparação de superfícies modificadas padronizadas, em alternativa à padronização por microcontacto [77]. Na deposição sequencial, o segundo componente é incorporado numa MC pré-existente, por imersão do substrato noutra solução de deposição [24,57].

#### O CASO PARTICULAR DOS $\alpha,\omega$ -ALCANODITIÓIS

De entre os alcanoditióis  $\omega$ -substituídos, os alcanoditióis com um grupo termi-

nal -SH ( $\alpha,\omega$ -alcanoditióis, HS-C<sub>n</sub>-SH) têm vindo a ganhar considerável interesse, devido à sua potencialidade na construção de nanodispositivos. Com efeito, os grupos -SH no topo de cadeias hidrocarbonadas oferecem a possibilidade de ligação com outras unidades funcionais [56] para o desenvolvimento de estruturas complexas (por exemplo, metal/isolador/metal, multicamadas com cátions metálicos [22,23] ou nanopartículas incorporadas entre camadas [13,48,78]). Na última década, muito se tem publicado acerca da estrutura de monocamadas auto-montadas de  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis [56,79]. No entanto, não tem havido consenso quanto ao modo de ligação dos ditióis à superfície [56]; devido à existência de um grupo tiol em cada extremidade, ela pode ocorrer por apenas um ou ambos os grupos -SH [14], como se ilustra na figura 6-a e b.



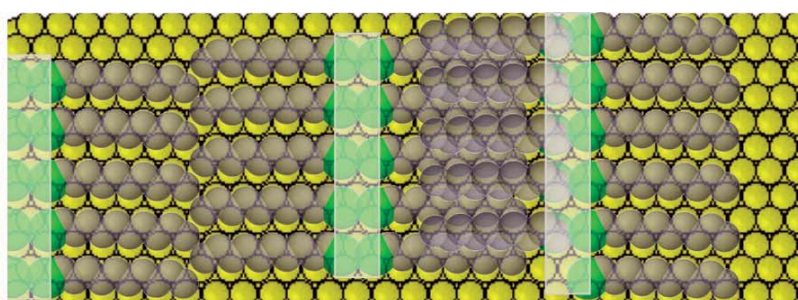
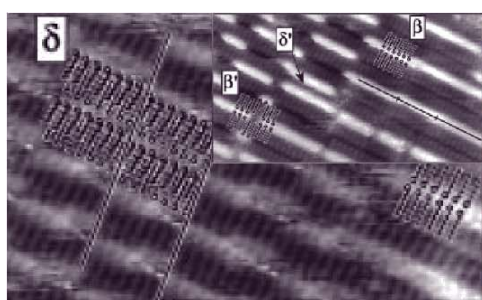
**Figura 6** Representação esquemática de possíveis orientações das moléculas de ditiol na superfície de Au; (a) perpendicular ou formando um ângulo  $\theta$  em relação à normal com a superfície (ligação por apenas um grupo -SH), (b) formação de aselha e (c) estendida e paralela à superfície (ligação por ambos os grupos -SH, b e c)

Brust *et al.* [22] verificaram por elipsometria que tanto o 1,6-hexanoditiol como o 1,9-nonanoditiol formam MC com a espessura esperada para este tipo de moléculas, em solução de 2-propanol. Os resultados sugerem que a ligação de ambos os grupos tiol à superfície não ocorre, à semelhança do reportado por Nakamura *et al.* [63] para o 1,12-dodecanoditiol e outros  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis, embora simulações moleculares indicem que a probabilidade de formação de aselhas (*loops*) aumenta para alcanoditióis com  $n > 8$

[79]. Diversos estudos mostram que a formação de MC de ditióis não origina camadas ordenadas, enquanto outros indicam o contrário [5,56,79]. As condições experimentais de auto-montagem parecem ser determinantes da estrutura das monocamadas de ditiol; estas poderão adoptar desde uma configuração (i) estendida e paralela à superfície [5], a (ii) uma orientação vertical com diferentes ângulos de inclinação em relação à normal com a superfície [16-18,27], figura 6-a e c. A obtenção de estruturas organizadas tem sido possível apenas para MC preparadas a partir de fase gasosa [5,80], de solução após aquecimento [5], sob potencial aplicado [47,48] ou para  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis de cadeia longa após longos períodos de imersão [80]. A partir de fase gasosa e para baixos graus de recobrimento é geralmente obtida uma fase pouco densa,

com configuração paralela à superfície, conferindo um aspecto listrado às imagens de STM [81], como se ilustra na figura 7.

Tem sido geralmente aceite que a auto-montagem é composta por dois passos consecutivos, adsorção rápida e não orientada, seguida de ordenamento e empacotamento conformacional das moléculas em MC bem organizadas [25,47,48].



**Figura 7** (a) Imagem de STM de MC de decanotiol em Au e (b) representação esquemática do arranjo e orientação das moléculas adsorvidas na superfície Au(111). Reproduzida com permissão da referência [81]. Copyright (1999), American Chemical Society



Também tem sido demonstrado que, durante a exposição prolongada de *n*-alcanotióis com diferentes grupos funcionais terminais (por ex. -OH), ocorre uma transição entre uma fase com as moléculas paralelas à superfície e outra com as cadeias alquilo orientadas perpendicularmente a esta [5,82]. No caso dos  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis, estudos por CV e STM *in situ* mostram efectivamente que a desadsorção redutiva do 1,8-octanoditiol é caracterizada pela transição entre uma MC compacta, com configuração molecular perpendicular à superfície, e outra, menos densa, com as moléculas de ditiol orientadas paralelamente, enquanto que no processo de readsorção oxidativa a superfície é inicialmente recoberta pela fase menos densa até que a transição para uma fase compacta ocorre [47,48]. No método mais comum de preparação de MC (montagem em solução) ambas as conformações (perpendicular e paralela à superfície) são possíveis [56]. Apesar da dificuldade em obter imagens por STM das monocamadas de  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis, em que vários processos podem concorrer para a falta de estrutura [22,47,48,55] (interacções ponta-amostra, responsáveis pela alteração local da MC na sua proximidade, distribuição aleatória de ligações dissulfureto na interface MC/electrólito ou a ausência efectiva de ordem), depressões típicas do substrato de Au induzidas pelo tiol são visíveis em imagens de monocamadas, recém preparadas, de 1,8-octanoditiol em superfície de Au(111), obtidas a partir de solução etanólica [47,48]. A falta de domínios com estrutura bem definida, também observada para o 1,6-hexanoditiol em Au(111) [5,48] indica que, para estes tamanhos de cadeia, não é possível obter fases cristalinas (apenas após aquecimento [5]); e que em geral, as MC de alcanoditióis, preparadas por imersão, não apresentam estruturas bem definidas. Embora os  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis nem sempre permitam obter MC organizadas, a possibilidade de formar ligações dissulfureto (intracamada ou intercadas) [16-19,56], multicamadas de ditióis ou com iões metálicos, nanopartículas e filmes finos metálicos [22,23,28,29,55,78,83-87] ou sofrer oxidação [27,88], sugere uma forte tendência para as moléculas de

ditiol manterem um dos seus grupos tiol livre. Evidência da formação de ligações dissulfureto pode ser obtida de resultados da desadsorção redutiva; o deslocamento do potencial de desadsorção do ditiol no sentido dos potenciais mais negativos, em relação ao monotiol, indica que a monocamada do primeiro apresenta maior estabilidade do que a de monotiol. Esse aumento tem sido atribuído à presença de ligações dissulfureto na MC entre átomos de S terminais [47,48]. Para além do deslocamento de potencial, cargas envolvidas nos picos de desadsorção redutiva e readsorção do ditiol ( $109 \mu\text{C cm}^{-2}$  e  $55 \mu\text{C cm}^{-2}$ , respectivamente) superiores às reportadas para os *n*-alcanotióis ( $Q_{\text{desad.}} = 85 \mu\text{C cm}^{-2}$  para  $4 \leq n \leq 16$ , e  $Q_{\text{reads.}} = 25 \mu\text{C cm}^{-2}$  para  $4 \leq n \leq 11$ , para um recobrimento superficial de 0,33 no caso de um electrão transferido por molécula de tiolato) têm sido atribuídas à redução de ligações dissulfureto, em simultâneo com o processo de desadsorção redutiva [47]. Se as moléculas de ditiol (por ex. 1,8-octanoditiol) estivessem orientadas paralelamente à superfície, o recobrimento seria 0,10 e a carga de redução deveria ser cerca de  $50 \mu\text{C cm}^{-2}$ , considerando que estão envolvidos dois electrões por molécula de ditiol [47].

Quanto às multicamadas de ditióis, estas podem formar-se em ouro, tanto a partir de compostos alifáticos como aromáticos, através de ligações S-S intermoleculares [16,17,19]. Kohli *et al.* [16] e Joo *et al.* [18] reportaram, com base em estudos por elipsometria, que  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis em ouro se organizam em estruturas até 8 a 9 camadas ligadas covalentemente (através de uma reacção oxidativa com a formação de uma ligação dissulfureto). No entanto, Rieley *et al.* [27] e Nakanishi *et al.* [13], usando solução etanólica e baseando-se em resultados de XPS, sugerem que ditióis ( $\text{HS-C}_n\text{-SH}$ ,  $n = 6, 8$  e  $10$ ) formam MC em ouro. Assim, a formação de multicamadas e a consequente espessura da camada adsorvida é dependente do tipo de solvente. Joo *et al.* [18] verificaram, por elipsometria, que em superfícies de ouro o 1,3-propanoditiol forma 1 a 1,5 camadas em solventes polares e próticos (metanol) enquanto que em *n*-hexano forma 3 multicamadas. Por

outro lado, embora as ligações dissulfureto não ocorram rapidamente em solução, podem formar-se facilmente uma vez que o ditiol se ligue à superfície sólida devido, presumivelmente, a uma diminuição da barreira de activação do processo.

Brust *et al.* [22] verificaram que após formação da monocamada os grupos tiol livres na interface MC/solução sofrem oxidação a dissulfureto; esta oxidação pode permitir a redução de iões Cu(II) a Cu(I) que, ficando ligados à superfície, possibilitam a auto-montagem de camadas sucessivas de ditiol e iões cobre [22]. O mesmo também se verifica para a prata [23], reforçando que a ligação do ditiol à superfície se dá apenas através de um dos grupos tiol da molécula.

Monocamadas de ditióis têm também sido usadas para imobilizar partículas metálicas na superfície, tanto a partir de suspensões [78,83-86] ou por deposição por vapor [28,29,55,87], como através da redução de iões metálicos pré-adsorvidos no topo de MCs (que apresentem grupos funcionais terminais adequados), originando camadas metálicas ou partículas submicron na interface MC/solução [22,23,28]. Enquanto que Au ou Ag, depositados por vapor, penetram nas monocamadas de alcanotióis e ficam inseridos na interface substrato (Au)/MC [55,89-92], a deposição daqueles metais em monocamadas de alcanoditióis (com o grupo terminal tiol orientado para a interface MC/ar), origina nanopartículas metálicas no topo da monocamada [28,29,55,87] devido à forte interacção com os grupos tiol disponíveis. A forte interacção de ouro com o átomo de S de moléculas de ditiol em Au(111) parece suprimir efectivamente a penetração de átomos de Au depositados, através da camada de ditiol e resulta na formação de nanoagregados homogéneos de Au [29].

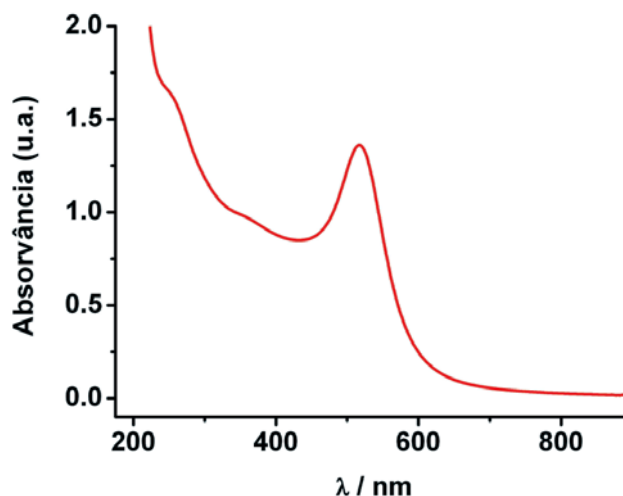
A electrodeposição metálica sobre as monocamadas é outra abordagem possível. Tem-se verificado que os locais de defeito da MC actuam como pontos preferenciais de nucleação e que a existência de iões metálicos em solução permite a sua penetração na MC e deposição directa na superfície do substrato [28,48].

Estudos por XPS mostraram de forma inequívoca o alinhamento do 1,8-octanoditiol adsorvido na superfície de ouro. Foi detectada a presença de dois tipos de átomos de S não equivalentes, consistentes com a estrutura em que um dos átomos está ligado directamente ao substrato na interface Au/MC e o outro numa posição afastada da superfície, na interface MC/ar [27]. No que respeita à oxidação dos grupos tiol afastados da superfície, tem também sido referido [93,94] que, quando expostas à luz ambiente do laboratório ( $\lambda > 400$  nm) e na presença de oxigénio, ocorre a foto-oxidação do S(II) a S(VI), embora após 3h de exposição não se detecte oxidação na interface Au/MC [27]. Estas observações estão de acordo com o modelo de Laibinis e Whitesides [2], em que a monocamada bloqueia o acesso de oxigénio à superfície metálica. A foto-oxidação é selectiva e deve envolver a transferência de electrões do metal para o grupo tiol (afastado da superfície) seguida pela reacção com oxigénio (com formação de grupos sulfonato  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) [27].

Registam-se diversas abordagens para obter MC de alcanoditióis ligados à superfície por apenas um dos seus grupos tiol. (i) A imersão simples de substrato de Au em solução etanólica contendo o ditiol, sob ambiente de  $\text{N}_2$  e por longos períodos (36 h), permite, segundo Yang *et al.* [86], obter monocamadas de 1,6-hexanoditiol e 1,9-nonanoditiol compactas e organizadas, onde a transferência electrónica para uma espécie electroactiva ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) em solução é totalmente bloqueada. A disponibilidade dos grupos tiol terminais nestas monocamadas, permitiu imobilizar com sucesso Au-NPs (através da interacção entre o -SH livre da MC e a superfície de Au da partícula). (ii) A adsorção a uma temperatura mais elevada do que a ambiente ( $55^\circ\text{C}$ ), utilizada por Ohgi *et al.* [55] na obtenção de MC de alcanoditióis ( $n = 6, 8$  e  $10$ ) organizadas e com um dos grupos tiol livre orientado para a solução, mostrou que se formam maiores áreas densamente empacotadas do que as observadas no processo conduzido à temperatura ambiente em que, na maior parte da superfície, são observadas estruturas com as moléculas orientadas parale-

lamente à superfície. (iii) O método desenvolvido por Meshulam *et al.* [14], que consiste na substituição de moléculas de amoníaco fracamente adsorvidas na superfície de ouro por alcanoditióis; a presença de amoníaco desfavorecendo a adsorção do segundo grupo tiol e consequentemente a formação de aselhas, facilita a formação de MC de alcanoditióis organizadas [14]. (iv) A co-adsorção de ditióis e monotióis, para conseguir mono camadas auto-montadas densamente empacotadas e orientadas mais verticalmente do que as obtidas apenas a partir dos ditióis [64]. (v) A inserção de ditióis após formação de uma MC de tiol, permitindo que aquela ocorra preferencialmente em locais de defeito da monocamada original, tal como para o 1,10-decanoditiol [57]. (vi) A utilização de ditióis com um dos grupos protegidos, seguida da remoção dessa protecção; no entanto, a disponibilidade comercial de tais ditióis é limitada. (vii) A adição de antioxidantes à solução (por ex. tris-*n*-butilfosfina [56,95]), para impedir a formação de multicamadas

magnéticas, electrónicas e químicas singulares que diferem significativamente das dos materiais macroscópicos [98,99]. Suspensões coloidais de Au-NPs absorvem luz na região do visível, devido à ressonância de plasmão de superfície (*surface plasmon resonance*, SPR). Esta absorção ocorre a cerca de 520 nm (vermelho) [100-102], como se ilustra na figura 8; a sua intensidade aumenta com o tamanho das Au-NPs (para partículas com  $\varnothing \geq 2-3$  nm), sem grande deslocamento do pico de absorção para partículas com diâmetro até cerca de 20 nm [103]; para partículas com  $\varnothing < \approx 2$  nm, a banda de ressonância de plasmão de superfície não é identificável [101,104]. O aumento do tamanho das partículas ou a sua agregação leva a um alargamento e deslocamento do pico de absorção para valores de comprimento de onda ( $\lambda$ ) superiores; este deslocamento pode ser detectado por espectrofotometria de UV-visível ou inclusivamente observado à vista desarmada.



**Figura 8** Espectro de absorvância obtido por espectrofotometria de UV-visível para uma suspensão coloidal de citrato/Au-NPs com diâmetro de cerca de 14 nm;  $\lambda_{\text{max}} \approx 516,5$  nm

que, presumivelmente, resultam do acoplamento oxidativo da ligação S-S.

## ESTRUTURAS AUTO-MONTADAS ENVOLVENDO NANOPARTÍCULAS DE OURO

### PREPARAÇÃO DE SUSPENSÕES COLOIDAIS DE AU-NPs

Nanopartículas são pequenos agregados de átomos cujas dimensões se encontram entre 1 e 100 nm [96,97]. Apresentam propriedades ópticas,

Devido à elevada estabilidade, as Au-NPs têm atraído considerável interesse. O tamanho e propriedades são altamente dependentes das condições de preparação, encontrando-se descritos na literatura diversos métodos. Em geral, as nanopartículas de ouro são sintetizadas por redução química em solução de um sal de Au(III) (por ex.  $\text{KAuCl}_4$ ,  $\text{HAuCl}_4$  ou  $\text{AuCl}_3$ ) por um agente redutor (como citrato de sódio, borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) ou de potássio ( $\text{KBH}_4$ )). A síntese pode ser efectuada tanto em fase homogénea,

pelos métodos introduzidos por Turkevich (meio aquoso) [105] e refinado por outros autores [106,107] e Kimura *et al.* [101] (meio orgânico), ou duas fases líquidas [108-111], inicialmente descrita por Brust *et al.* [112]. Neste caso, a transferência do  $\text{AuCl}_4^-$  da fase aquosa para a orgânica usa, por exemplo, halogenetos de tetralquila-mónio; a redução do Au(III) ocorre na fase orgânica por adição do redutor.

A acção de um estabilizador na solução de síntese é factor importante tanto na protecção (prevenindo a agregação) como no controle das propriedades das NPs. A interacção estabilizador/Au-NPs, pode ser diversa, desde simples adsorção física a interacções químicas mais fortes (adsorção química). As Au-NPs podem ser estabilizadas por iões citrato [86,99,103,106,113,114], polímeros [102,115], dendrímeros [116], tióis [100-102,104,107-114,117-119] e surfactantes [120]. Em certos casos, a espécie estabilizadora, que se adsorve na superfície das Au-NPs, pode ser o próprio redutor (como citrato de sódio) ou outra adicionada no passo de síntese (por ex. tióis). É ainda possível modificar a superfície das Au-NPs por reacções de substituição da espécie adsorvida num passo subsequente à síntese.

De uma maneira geral, a redução do  $\text{HAuCl}_4$  por citrato de sódio em água (redutor mais fraco e estabilizador fracamente adsorvido) leva à formação de partículas de maiores dimensões ( $\varnothing \geq \approx 16$  nm) [86,103,105,106,114] do que as obtidas em metanol usando  $\text{NaBH}_4$  (redutor mais forte) e com adição de estabilizador - tiol ( $\varnothing \geq 1$  nm) [101,104,107,117]. No entanto, o tamanho das Au-NPs pode ser controlado pela variação da razão agente redutor/Au ou estabilizador/Au [103,104], especialmente quando a interacção estabilizador/Au-NPs é forte, como no caso dos tióis. Shiraishi *et al.* [102] e Yonezawa *et al.* [100] reportaram a síntese de Au-NPs por um método de redução por citrato de sódio modificado, em que o tiol (MPA = ácido 3-mercaptopropiónico) foi adicionado durante a síntese, permitindo a obtenção de MPA/Au-NPs de dimensões reduzidas (8,8-2,2 nm), através da variação da razão MPA/

/Au (entre 0,1-3,0), à semelhança do reportado na redução por  $\text{NaBH}_4$  [101,104,107,117], tabela 1.

**Tabela 1** Parâmetros experimentais e dimensões das NPs, obtidas por redução por citrato de sódio [100]

Razão S / Au	$\varnothing$ / nm	n ( $\text{HAuCl}_4$ ) / mmol	n (MPA) <sup>£</sup> / mmol	n (Citrato Sódio)* / mmol
0,1	8,8	5,8	0,58	1,7 §
1,0	3,9		5,8	1,7 §
2,0	3,3		11,6	1,7 §
3,0	2,2		17,4	1,7 §

£ - 250 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ; § - 25 mL; \* - 2% (m/v)  $\text{H}_2\text{O}$

De uma maneira geral, o tamanho das partículas diminui com o aumento da razão estabilizador/Au, tabela 1, com adição rápida do redutor a baixa temperatura ou pelo uso de estabilizadores estericamente volumosos [116,121].

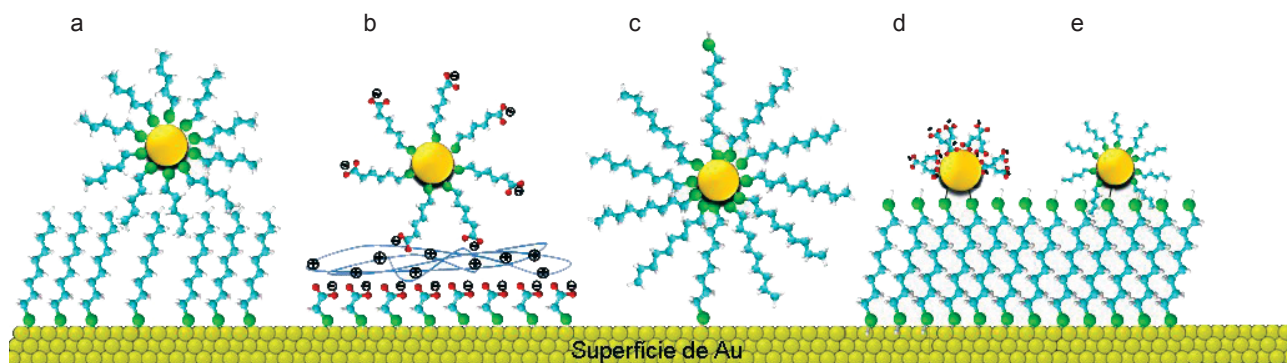
### PROPRIEDADES DE AU-NPs PROTEGIDAS POR MONOCAMADAS

Em sequência do desenvolvimento da auto-montagem de monocamadas em superfícies de ouro, surge a possibilidade de estabilização de Au-NPs por MC de alcanotióis. Em analogia com as superfícies de ouro, esta abordagem permite controlar propriedades que dependem das características do tiol [96], nomeadamente a reactividade e a dispersão das Au-NPs. Enquanto que Au-NPs sintetizadas em duas fases (tolueno/água) e modificadas com *n*-alcanotióis, e.g. o 1-butanotiol - BT/Au-NPs (BT = 1-butanotiol), apenas são dispersáveis em solventes não polares, como tolueno, pentano e clorofórmio [84]; NPs obtidas por redução com  $\text{NaBH}_4$  e estabilizadas por MSA (ácido mercaptosuccínico) não podem ser suspensas em solventes orgânicos, sendo-o facilmente em água [101]; Au-NPs estabilizadas por *p*-mercaptofenol, podem ser dispersas em alcóois, acetato de etilo e soluções fortemente alcalinas ( $\text{pH} \geq 13$ ) [107]. Shiraishi *et al.* [102] também reportaram que Au-NPs, obtidas por redução por citrato e estabilizadas por MPA num único passo, podem ser suspensas em meio aquoso e reversivelmente agregadas/dispersas pela variação do pH da solução. Esta possibilidade, resultante da combinação entre as forças atractivas de van der Waals (ligações de hidrogénio entre grupos carboxílicos protonados em MPA/Au-NPs adjacentes, quando pH

$< \text{pK}_a^{\text{MPA}}$ ) e as repulsões electrostáticas entre partículas carregadas (grupo carboxílico do MPA desprotonado,

$\text{pH} > \text{pK}_a^{\text{MPA}}$ , que confere carga negativa às MPA/Au-NPs), pode ser usada como indicador da efectiva modificação da superfície das Au-NPs. Permite a separação e purificação das NPs por simples variação do pH [101] e a sua montagem em estruturas através de interacções com outros substratos [84-86,99,108,109,113]. As Au-NPs estabilizadas por monocamadas (MC/Au-NPs) têm sido aplicadas na construção de estruturas bi- e tridimensionais (2D e 3D), em diferentes superfícies [84,108,118,119,122,123]. Diversas interacções são consideradas responsáveis pela imobilização selectiva, como forças de van der Waals [84], electrostáticas [104,117,118] e ligações covalentes [84,86,108,119,122,123]. Na figura 9 ilustram-se algumas vias para a formação de tais estruturas: (a) interacção de  $\text{C}_n\text{-SH/Au-NPs}$  com MC de *n*-alcanotiol através de forças de van der Waals [84]; (b) Au-NPs, estabilizadas por tióis contendo grupos funcionais terminais aniónicos/catiónicos, imobilizadas em superfícies modificadas por camadas de polielectrólitos ou MC contendo grupos catiónicos/aniónicos livres [104,117,118]; (c-e) imobilização em substratos de Au, quando as Au-NPs [119,124] ou as superfícies [78,86] são modificadas por MC contendo  $\alpha,\omega$ -alcanoditióis e (f) superfícies modificadas (por ex. vidro) contendo grupos -SH livres [122,125,126]. Stolarczyk *et al.* [84] reportaram que BT/Au-NPs ligadas ao eléctrodo através de monocamadas de 1,9-nonanoditiol (figura 9e), para além de originarem maior densidade de partículas e mais uniformemente distribuídas do que em MC de 1-decanotiol (adsorção simples através de interacções fracas de van der Waals), figura 9a, apresentam maior eficiência na transferência electrónica entre o eléctrodo e espécies electroactivas em solução.





**Figura 9** Representação esquemática de diferentes abordagens usadas para imobilização de Au-NPs em superfícies modificadas por MC auto-montadas (a,b,d-f) ou não modificadas (c)

Stolarczyk *et al.* [84] reportaram que BT/Au-NPs ligadas ao eléctrodo através de monocamadas de 1,9-nonanoditiol (figura 9e), para além de originarem maior densidade de partículas e mais uniformemente distribuídas do que em MC de 1-decanotiol (adsorção simples através de interacções fracas de van der Waals), figura 9a, apresentam maior eficiência na transferência electrónica entre o eléctrodo e espécies electroactivas em solução.

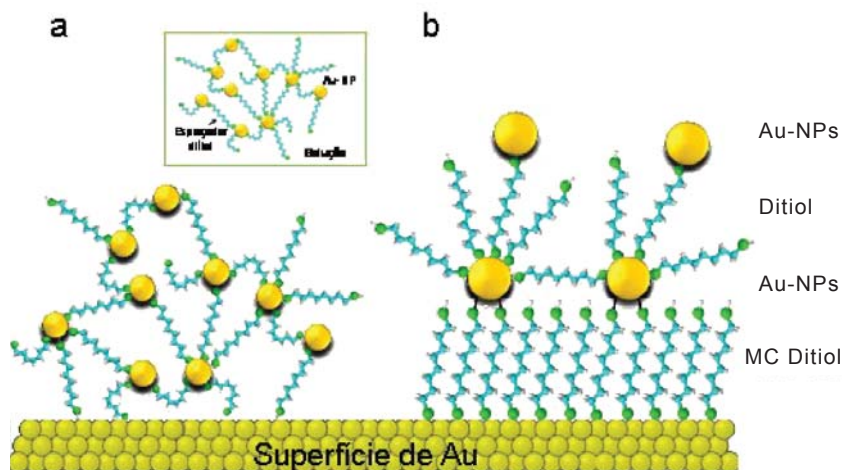
É também possível a formação de estruturas 3D por adição de um  $\alpha,\omega$ -alcanoditiol à suspensão coloidal de Au-NPs ou à solução de síntese das partículas. Verifica-se a interligação de Au-NPs através da formação de ligações Au-S entre os grupos tiol da molécula (espaçador ditiol) e partículas de Au [122], posteriormente imobilizáveis em superfícies de Au [122,124]. O mesmo objectivo é conseguido montando camadas sucessivas de ditiol e Au-NPs - substrato/((ditiol/Au-NPs) $_m$ ) [78,122], figura 10.

### A TRANSFERÊNCIA ELECTRÓNICA EM SISTEMAS SUBSTRATO/((MC/Au-NPs) $_m$ )

Neste tipo de sistemas, a transferência electrónica (TE) entre as Au-NPs e o substrato, para além de ser influenciada pela compactidade, organização da MC na superfície do eléctrodo e características do seu grupo terminal, depende da distribuição das NPs, da distância entre estes centros condutores e o substrato e da natureza da espécie electroactiva em solução [84,86,122,127]. A presença sobre as MCs ou em multicamadas ( $m$  camadas), facilita a TE entre espécies electroactivas em solução (por ex.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ) e a superfície do eléctrodo, relativamente à MC simples [78,84,86,122]. Quando Au-NPs são imobilizadas em MC de ditiol em Au, a TE entre o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  em solução e a superfície do eléctrodo é afectada: aumenta, para Au-NPs  $\approx 4$  nm (densidade superficial de BT/Au-NPs  $\approx 50\%$  sobre MC de 1,9-nonanoditiol;  $t = 1$  min.) [84] e não varia signifi-

cativamente para Au-NPs de  $\approx 17$  nm (densidade superficial citrato/Au-NPs  $\approx 2,56\%$  sobre MCs de HS- $\text{C}_n$ -SH,  $n = 6$  e  $9$ ;  $t \approx 8$  min.) [86]. Estruturas 3D (por ex. sobre Au, vidro) envolvendo nanopartículas e ditióis podem apresentar comportamentos distintos desde (i) uma matriz de microeléctrodos onde ocorre difusão radial (forma sigmoidal dos voltamogramas cíclicos; camadas de difusão não sobrepostas) a (ii) um comportamento característico de difusão linear, em que duas situações são possíveis: existência de uma superfície metálica contínua ou uma matriz de microeléctrodos, com camadas de difusão sobrepostas, devido à elevada densidade de partículas metálicas na superfície do eléctrodo. Eléctrodos modificados por (1) Au-NPs ( $\approx 5$  nm) estabilizadas por  $n$ -alcanoditiol e interligadas via reacção de substituição com 1,9-nonanoditiol (imobilizadas em superfícies de Au num arranjo 3D com espessura  $\approx 100$  nm) [127], (2) estruturas formadas por citrato/Au-NPs ( $\approx 12$  nm) e 2-mercaptoetilamina - MEA (até  $m = 7$ , sobre vidro modificado, com grupos tiol livres na interface com a solução) ou 1,6-hexanoditiol ( $m = 3$ , em Au) [78,126], comportam-se como uma matriz de microeléctrodos com camadas de difusão não sobrepostas. No caso de multicamadas, com MEA para  $m \geq 8$  e com 1,6-hexanoditiol para  $m > 3$ , ocorre difusão linear [78,126].

Estruturas formadas por Au-NPs e ditióis (quando a camada exposta à solução é a de Au-NPs) sobre vidro modificado por grupos -SH não apresentam condutividade metálica (esperada para este tipo de materiais) [122]. Neste caso, a resistividade aumenta com o comprimento da cadeia



**Figura 10** Formação de estruturas 3D contendo (a) Au-NPs interligadas via  $\alpha,\omega$ -alcanoditiol, em solução e imobilização em superfície de Au e (b) multicamadas de Au-NPs e  $\alpha,\omega$ -alcanoditiol em Au (substrato (Au)/((ditiol/Au-NPs) $_m$ ))

alquilo do espaçador ditiol (de 6-7 para 1400-1600  $\Omega$  cm com HS- $C_n$ -SH,  $n = 6,12$ ) e diminui com o aumento da temperatura, comportamento que sugere a ocorrência de transporte de cargas individuais entre partículas adjacentes nestes filmes metálicos (com ilhas metálicas) descontínuos [122]. Au-NPs agregadas com ditiol em solução e depositadas, por compressão, em superfícies, como se ilustra na figura 10a, apresentam um comportamento típico de semicondutores. A condutividade decresce com o aumento de  $n$  no ditiol (entre  $6,7 \times 10^{-6}$  para 1,5-pentanoditiol e  $3,6 \times 10^{-7}$  S  $cm^{-1}$  para 1,6-hexanoditiol;  $\phi_{Au-NPs} \approx 2$  nm) e aumenta com o tamanho das partículas ( $1,3 \times 10^{-3}$  S  $cm^{-1}$  para 1,12-dodecanoditiol;  $\phi_{Au-NPs} \approx 8$  nm) [122]. Nas estruturas Au/(ditiol/Au-NPs)<sub>m</sub>, embora a TE possa ocorrer entre as Au-NPs, a que respeita às espécies electroactivas em solução apenas acontece na interface exposta Au-NPs/solução; a velocidade de TE aumenta após imobilização de Au-NPs (Au/(ditiol/Au-NPs)<sub>m</sub>) e diminui para a camada exposta de ditiol (Au/(ditiol/Au-NPs)<sub>m</sub>/ditiol) [78].

## COMENTÁRIO FINAL

Com rigor, adequado detalhe e vasto suporte bibliográfico procurou caracterizar-se o estado actual do conhecimento sobre o tema em apreço. Relevando o significativo avanço científico atingido, tem de admitir-se que diversos aspectos fundamentais permanecem pouco claros, nomeadamente o mecanismo de adsorção dos alcantóis em superfícies metálicas a partir de solução, o destino do hidrogénio do tiol durante a adsorção e a mobilidade superficial das moléculas adsorvidas. Métodos para o controle de defeitos nas MC e manipulação da composição à escala molecular, que incluem, nomeadamente, a adsorção sob um potencial aplicado e a formação de filmes finos orgânicos mistos (diferente comprimento de cadeia alquilo e grupos terminais), carecem de mais desenvolvimento. Mais investigação, relativa ao processo de deposição, como o efeito do potencial aplicado, dependência do tempo, da concentração de tiol (ou fracção molar dos componentes), estado do substrato, para além da reprodutibilidade (das suas

propriedades, estrutura e composição), são necessários para um mais amplo esclarecimento e compreensão fenomenológica. O controle da composição de MC mistas permite a modelação das propriedades das superfícies modificadas, por exemplo para interacção com biomoléculas (muito relevantes na compreensão de sistemas biológicos e biocompatibilidade) e deposição selectiva de metais em domínios específicos. Embora a preparação de MC mistas por adsorção, a partir de solução, com composição previsível e reprodutível seja difícil, se não impossível, uma abordagem aparentemente promissora é a formação de MC mistas sob potencial aplicado. O desenvolvimento de novos modelos compatíveis com a formação de MC complexas (tióis contendo grupos funcionais volumosos e geometrias complexas, substratos com geometrias não-planas), importantes para aplicações tanto em biologia como nas nanociências, é também desejável. O alargamento das classes de moléculas para a formação de MC e os materiais do substrato poderão constituir novas abordagens. A aproximação da complexidade das MC aos sistemas dinâmicos é outro desafio que se coloca.

A síntese de Au-NPs estabilizadas por monocamadas ampliou a disponibilidade de materiais funcionalizados. No entanto, o efeito complexo da dimensão das NPs, distribuição de tamanho, topologia, constituição, natureza das moléculas estabilizadoras, estado de carga das partículas, meio envolvente e ambiente dieléctrico não está ainda suficientemente compreendido, requerendo estudos mais extensivos e sistemáticos permitindo evoluir para a aplicação em electrónica, óptica, catálise, reconhecimento químico e em biologia. A formação de estruturas contendo MC e Au-NPs em superfícies modificadas ou não, apresenta também algumas fragilidades, nomeadamente, a dificuldade de obter camadas de NPs organizadas e uniformemente distribuídas, o controle da distância e interacção entre partículas e entre estas e o substrato, a modelação das propriedades condutoras e do mecanismo de transferência electrónica nessas estruturas; constitui, assim, mais uma vasta área de investigação prioritária.

## AGRADECIMENTOS

V.C. Ferreira expressa o seu agradecimento à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pelo apoio financeiro (SFRH/BD/30585/2006).

## NOTAS

<sup>1</sup> A estrutura ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° refere-se ao alinhamento dos átomos adsorvidos em Au(111) com uma rotação de 30° relativamente à célula unitária da superfície de Au(111), apresentando um espaçamento entre o átomo mais próximo e o imediatamente a seguir de 0,49 e 0,89 nm, respectivamente.

<sup>2</sup> A reconstrução ( $\sqrt{3} \times \sqrt{2}$ ) do Au(111) consiste num arranjo dos átomos da superfície que conduz a que a cada 23° um átomo esteja sobreposto com o da camada subjacente.

<sup>3</sup> Na superfície Au(110), a estrutura  $c(2 \times 2)$  indica que o espaçamento entre os átomos adsorvidos é 2 vezes a distância entre os de Au na célula unitária da superfície.

## REFERÊNCIAS

- [1] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, *Journal of the American Chemical Society* **109** (1987) 3559-3568.
- [2] P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, *Journal of the American Chemical Society* **114** (1992) 9022-9028.
- [3] C. Schonenberger, J. Jorritsma, J.A.M. Sondag-Huethorst, L.G.J. Fokink, *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995) 3259-3271.
- [4] N. Camillone III, T.Y.B. Leung, P. Schwartz, P. Eisenberg, G. Scoles, *Langmuir* **12** (1996) 2737-2746.
- [5] T.Y.B. Leung, M.C. Gerstenberg, D.J. Lavrich, G. Scoles, *Langmuir* **16** (2000) 549-561 (e referências aí citadas).
- [6] C.E.D. Chidsey, D.N. Loiacono, *Langmuir* **6** (1990) 682-691.
- [7] D.-F. Yang, C.P. Wilde, M. Morin, *Langmuir* **13** (1997) 243-249.
- [8] D.-F. Yang, C.P. Wilde, M. Morin, *Langmuir* **12** (1996) 6570-6577.
- [9] M.M. Walczak, D.D. Popenoe, R.S. Deinhammer, B.D. Lamp, C. Chung, M.D. Porter, *Langmuir* **7** (1991) 2687-2693.
- [10] C.-J. Zhong, J. Zak, M.D. Porter, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **421** (1997) 9-13.

- [11] R.G. Nuzzo, L.H. Dubois, D.L. Allara, *Journal of the American Chemical Society* **112** (1990) 558-569.
- [12] S.J. Stranik, A.N. Parikh, Y.-T. Tao, D.L. Allara, P.S. Weiss, *Journal of Physical Chemistry* **98** (1994) 7636-7646.
- [13] T. Nakanishi, B. Ohtani, K. Uosaki, *Journal of Physical Chemistry B* **102** (1998) 1571-1577.
- [14] G. Meshulam, N. Rosenberg, A. Caster, L. Burstein, M. Gozin, S. Richter, *Small* **1** (2005) 848-851.
- [15] U.K. Sur, R. Subramanian, V. Lahshminayan, *Journal of Colloid and Interface Science* **266** (2003) 175-182.
- [16] P. Kohli, K.K. Taylor, J.J. Harris, G.J. Blanchard, *Journal of the American Chemical Society* **120** (1998) 11962-11968.
- [17] S.W. Joo, S.W. Han, K. Kim, *Langmuir* **16** (2000) 5391-5396.
- [18] S.W. Joo, S.W. Han, K. Kim, *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 6218-6224.
- [19] S.W. Joo, S.W. Han, K. Kim, *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 10831-10837.
- [20] T. Wadayama, M. Oishi, *Surface Science* **600** (2006) 4352-4356.
- [21] M.M. Walczak, C.A. Alves, B.D. Lamp, M.D. Porter, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **396** (1995) 103-114.
- [22] M. Brust, P.M. Blass, A.J. Bard, *Langmuir* **13** (1997) 5602-5607.
- [23] W. Deng, L. Yang, D. Fujita, H. Nejoh, C. Bai, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **71** (2000) 639-642.
- [24] P.E. Laibinis, M.A. Fox, J.P. Folkers, G.M. Whitesides, *Langmuir* **7** (1991) 3167-3173.
- [25] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, *Journal of the American Chemical Society* **111** (1989) 321-335.
- [26] C.D. Bain, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides, *Langmuir* **5** (1989) 723-727.
- [27] H. Rieley, G.K. Kendall, F.W. Zemacael, T.L. Smith, S. Yang, *Langmuir* **14** (1998) 5147-5153.
- [28] D. Qu, K. Uosaki, *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 17570-17577.
- [29] T. Ohgi, H.-Y. Sheng, Z.-C. Dong, H. Nejoh, D. Fujita, *Applied Physics Letters* **79** (2001) 2453-2455.
- [30] E. Delamarche, B. Michel, H. Kang, C. Gerber, *Langmuir* **10** (1994) 4103-4108.
- [31] F. Schreiber, A. Eberhardt, T.Y.B. Leung, P. Schwartz, S.M. Wetterer, D.J. Lavrich, L. Berman, P. Fenter, P. Eisenberger, G. Scoles, *Physical Review B* **57** (1998) 12474-12481.
- [32] M.G. Samant, C.A. Brown, J.G. Gordon II, *Langmuir* **7** (1991) 437-439.
- [33] P. Fenter, P. Eisenberger, K.S. Liang, *Physical Review Letters* **70** (1993) 2447-2450.
- [34] L. Strong, G.M. Whitesides, *Langmuir* **4** (1988) 546-558.
- [35] N. Camillone III, P. Eisenberg, T.Y.B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, *Journal of Chemical Physics* **101** (1994) 11031-11036.
- [36] N. Camillone III, C.E.D. Chidsey, G.-Y. Liu, G. Scoles, *Journal of Chemical Physics* **98** (1993) 4234-4245.
- [37] C.E.D. Chidsey, G.-Y. Liu, P. Rowntree, G. Scoles, *Journal of Chemical Physics* **91** (1989) 4421-4423.
- [38] H.O. Finklea, S. Avery, M. Lynch, *Langmuir* **3** (1987) 409-413.
- [39] M.J. Esplandiu, H. Hagenstrom, *Solid State Ionics* **150** (2002) 39-52.
- [40] T. Sumi, K. Uosaki, *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 6422-6428.
- [41] C.-J. Zhong, M.D. Porter, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **425** (1997) 147-153.
- [42] T. Sumi, H. Wano, K. Uosaki, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **550-551** (2003) 321-325.
- [43] T. Arakawa, D. Hobara, M. Yamamoto, T. Kakiuchi, *Electrochemistry Communications* **7** (2007) 848-852.
- [44] S.-I. Imabayachi, D. Hobara, T. Kakiuchi, *Langmuir* **13** (1997) 4502-4504.
- [45] C.A. Widrig, C. Chung, M.D. Porter, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **310** (1991) 335-359.
- [46] T. Kawaguchi, H. Yasuda, K. Shimazu, *Langmuir* **16** (2000) 9830-9840.
- [47] M.L. Carot, M.J. Esplandiu, F.P. Cometto, E.M. Patrito, V.A. Macagno, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **579** (2005) 13-23.
- [48] M.J. Esplandiu, M.L. Carot, F. Cometto, V. Macagno, E.M. Patrito, *Surface Science* **600** (2006) 155-172.
- [49] J.M. Campina, A. Martins, F. Silva, *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 5351-5362.
- [50] J.A.M. Sondag-Huethorst, L.G.J. Fokink, *Langmuir* **11** (1995) 2237-2241.
- [51] T.W. Schneider, D.A. Buttry, *Journal of the American Chemical Society* **115** (1993) 12391-12397.
- [52] D. Qu, M. Morin, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **517** (2001) 45-53.
- [53] C.A. McDermott, M.T. McDermott, J.-B. Green, M.D. Porter, *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995) 13257-13267.
- [54] N. Vandamme, J. Snauwaert, E. Janssens, E. Vandeweert, P. Lievens, C.V. Haesendonck, *Surface Science* **558** (2004) 57-64.
- [55] T. Ohgi, H.-Y. Sheng, H. Nejoh, *Applied Surface Science* **130-132** (1998) 919-924.
- [56] J. Liang, L.G. Rosa, G. Scoles, *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 17275-17284.
- [57] R.L. McCarley, Y.-T. Kim, A.J. Bard, *Journal of Physical Chemistry* **97** (1993) 211-215.
- [58] G.E. Poirier, M.J. Tarlov, H.E. Rushmeier, *Langmuir* **10** (1994) 3383-3386.
- [59] G.E. Poirier, M.J. Tarlov, *Langmuir* **10** (1994) 2853-2856.
- [60] C. Schonenberger, J.A.M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, L.G.J. Fokink, *Langmuir* **10** (1994) 611-614.
- [61] D.J. Fuchs, P.S. Weiss, *Nanotechnology* **18** (2007) 044021 (doi:10.1088/0957-4484/18/4/044021).
- [62] C.A. Widrig, C.A. Alves, M.D. Porter, *Journal of the American Chemical Society* **113** (1991) 2805-2810.
- [63] T. Nakamura, H. Kondoh, M. Matsumoto, H. Nozoye, *Langmuir* **12** (1996) 5977-5979.
- [64] W. Jiang, N. Zhitenev, Z. Bao, H. Meng, D. Abusch-Magder, D. Tennant, E. Garfunkel, *Langmuir* **21** (2005) 8751-8757.
- [65] S.-S. Wong, M.D. Porter, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **485** (2000) 135-143.
- [66] D.M. Kolb, *Progress in Surface Science* **51** (1996) 109-173.
- [67] W. Mar, M.L. Klein, *Langmuir* **10** (1994) 188-196.
- [68] A.-S. Duwez, L.M. Yu, J. Ruga, J.-J. Pireaux, J. Delhalle, *Thin Solid Films* **327-329** (1998) 156-160.
- [69] L.H. Dubois, B.R. Zegarski, R.G. Nuzzo, *Journal of Chemical Physics* **98** (1993) 678-688.
- [70] Y.-T. Kim, R.L. McCarley, A.J. Bard, *Langmuir* **9** (1993) 1941-1944.
- [71] A.S. Viana, L.M. Abrantes, G. Jin, S. Floate, R.J. Nichols, M. Kalaji, *Physical Chemistry Chemical Physics* **3** (2001) 3411-3419.
- [72] W.H. Mulder, J.J. Calvente, R. Andreu, *Langmuir* **17** (2001) 3273-3280.
- [73] C. Schulz, B. Speiser, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **354** (1993) 255-271.
- [74] H. Oevering, M.N. Paddon-Row, M. Heppener, A.M. Oliver, E. Cotsaris, J.W. Verhoeven, N.S. Hush, *Journal of the American Chemical Society* **109** (1987) 3258-3269.



- [75] S.J. Stranick, S.V. Atre, A.N. Parikh, M.C. Wood, D.L. Allara, N. Winograd, P.S. Weiss, *Nanotechnology* **7** (1996) 438-442.
- [76] J.P. Folkers, P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, *Journal of Physical Chemistry* **98** (1994) 563-571.
- [77] P.H. Phong, V.V. Sokolov, N. Nishi, M. Yamamoto, T. Kakiuchi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **600** (2007) 35-44.
- [78] M. Lu, X.H. Li, B.Z. Yu, H.L. Li, *Journal of Colloid and Interface Science* **248** (2002) 376-382.
- [79] S. Kohale, S.M. Molina, B.L. Weeks, R. Khare, L.J. Hope-Weeks, *Langmuir* **23** (2007) 1258-1263.
- [80] K. Kobayashi, T. Horiuchi, H. Yamada, K. Matsushige, *Thin Solid Films* **331** (1998) 210-215.
- [81] G.E. Poirier, *Langmuir* **15** (1999) 1167-1175.
- [82] G.E. Poirier, *Chemical Reviews* **97** (1997) 1117-1127.
- [83] J. Zheng, Y. Zhou, X. Li, Y. Ji, T. Lu, R. Gu, *Langmuir* **19** (2003) 632-636.
- [84] K. Stolarczyk, R. Bilewicz, *Electrochimica Acta* **51** (2006) 2358-2365.
- [85] Y. Sakotsubo, T. Ohgi, D. Fujita, Y. Ootuka, *Physica E* **29** (2005) 601-605.
- [86] M. Yang, Z. Zhang, *Electrochimica Acta* **49** (2004) 5089-5095.
- [87] B. Boer, M.M. Frank, W. Jiang, E. Garfunkel, Z. Bao, *Langmuir* **20** (2004) 1539-1542.
- [88] T. Aqua, H. Cohen, A. Vilan, R. Naaman, *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 16313-16318.
- [89] T. Ohgi, H.-Y. Sheng, Z.-C. Dong, H. Nejoh, *Surface Science* **442** (1999) 277-282.
- [90] T. Ohgi, D. Fujita, W. Deng, Z.-C. Dong, H. Nejoh, *Surface Science* **493** (2001) 453-459.
- [91] M.J. Tarlov, *Langmuir* **8** (1992) 80-89.
- [92] M.J. Esplandiu, P.-L. Noeske, *Applied Surface Science* **199** (2002) 166-182.
- [93] H. Rieley, N.J. Price, R.G. White, R.I.R. Blyth, A.W. Robinson, *Surface Science* **331-333** (1995) 189-195.
- [94] Y. Li, J. Huang, R.T. McIver, J.C. Hemminger, *Journal of the American Chemical Society* **114** (1992) 2428-2432.
- [95] U. Weckermann, S. Mittler, K. Naumann, R.A. Fischer, *Langmuir* **18** (2002) 5479-5486.
- [96] Y.-S. Shon, "Metal Nanoparticles Protected with Monolayers: Synthetic Methods", in J.A. Schwarz; C.I. Contescu; K. Putyera (ed.), *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker: New York (2004) 1-11.
- [97] J.H. Fendler, *Chemistry of Materials* **8** (1996) 1616-1624.
- [98] C.M. Welch, R.G. Compton, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **384** (2006) 601-619.
- [99] I.-I.S. Lim, C.-J. Zhong, *Gold Bulletin* **40** (2006) 59-66.
- [100] T. Yonezawa, T. Kunitake, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **149** (1999) 193-199.
- [101] S. Chen, K. Kimura, *Langmuir* **15** (1999) 1075-1082.
- [102] Y. Shiraishi, D. Arakawa, N. Toshima, *European Physical Journal E* **8** (2002) 377-383.
- [103] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 15700-15707.
- [104] M. Chirea, V. García-Morales, J.A. Manzanares, C. Pereira, R. Gulaboski, F. Silva, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 21808-21817.
- [105] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hiller, *Discussions of the Faraday Society* **11** (1951) 55-74.
- [106] B.V. Enustun, J. Turkevich, *Journal of the American Chemical Society* **85** (1963) 3317-3328.
- [107] M. Brust, J. Fink, D.J. Schiffrin, C. Kiely, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1994) 1655-1656.
- [108] K. Stolarczyk, R. Bilewicz, *Electroanalysis* **16** (2004) 1609-1615.
- [109] M.J. Hostettler, J.J. Stokes, R.W. Murray, *Langmuir* **12** (1996) 3604-3612.
- [110] D.V. Leff, P.C. Ohara, J.R. Heath, W.M. Gelbart, *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995) 7036-7041.
- [111] S.Y. Heriot, J.-M. Pedrosa, L. Camacho, T.H. Richardson, *Materials Science and Engineering C* **26** (2006) 154-162.
- [112] M. Brust, M. Walker, D. Bethel, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1994) 801-802.
- [113] Z.P. Li, X.R. Duan, C.H. Liu, B.A. Du, *Analytical Biochemistry* **351** (2006) 18-25.
- [114] M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **9** (1993) 3408-3413.
- [115] A. Mayer, M. Antonietti, *Colloid and Polymer Science* **276** (1998) 769-779.
- [116] C.S. Love, V. Chechik, D.K. Smith, C. Brennan, *Journal of Materials Chemistry* **14** (2004) 919-923.
- [117] M. Chirea, C.M. Pereira, F. Silva, *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 9255-9266.
- [118] H.A. Santos, M. Chirea, V. Garcia-Morales, F. Silva, J.A. Manzanares, K. Kontturi, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 20105-20114.
- [119] S. Chen, *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 663-667 (e referências aí citadas).
- [120] N. Zheng, J. Fan, G.D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* **128** (2006) 6550-6551.
- [121] D. Bethel, M. Brust, D.J. Schiffrin, C. Kiely, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **409** (1996) 137-143.
- [122] E.W.L. Chan, L. Yu, *Langmuir* **18** (2002) 311-313.
- [123] B. Su, H.H. Girault, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 23925-23929.
- [124] K.C. Grabar, P.C. Smith, M.D. Musick, J.A. Davis, D.G. Walter, M.A. Jackson, A.P. Guthrie, M.J. Natan, *Journal of the American Chemical Society* **118** (1996) 1148-1153.
- [125] M.D. Musick, D.J. Peña, S.L. Botsko, T.M. McEvoy, J.N. Richardson, M.J. Natan, *Langmuir* **15** (1999) 844-850.
- [126] C.J. Zhong, W.X. Zheng, F.L. Leibowitz, *Electrochemistry Communications* **1** (1999) 72-77.