B I B L I O T E C A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

20566

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Contribuição à Química Supramolecular de 3,4-
Tetra(piridil)porfirazinas Tetrarrutenadas**

MARCOS MAKOTO TOYAMA

Tese de Doutorado

Orientador:

PROF. Dr. HENRIQUE EISI TOMA

São Paulo
2003

(Nota da BCQ: Não foi possível capturar fielmente a imagem das figuras desta tese)

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005679

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Toyama, Marcos Makoto

T756c Contribuição à química supramolecular de 3,4-
tetra(piridil)porfirazinas tetrarrutenadas / Marcos
Makoto Toyama. -- São Paulo, 2003.
155p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Toma, Henrique Eisi

1. Química supramolecular : Química inorgânica
3. Compostos organometálicos : Química inorgânica I.
T. II. Toma, Henrique Eisi, orientador.

546.345 CDD

*“Contribuição à química supramolecular de
3,4-tetra(piridil)porfirazinas tetrarutenadas”*

MARCOS MAKOTO TOYAMA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Química Inorgânica.

Aprovado por:

Prof. Dr. HENRIQUE EISI TOMA
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. ANA MARIA DA COSTA FERREIRA
IQ – USP

Prof. Dr. FLÁVIO MARON VICHÍ
IQ – USP

Prof. Dr. ALZIR AZEVEDO BATISTA
UFSCar

Profa. Dra. MARGARIDA DE MORAES
UFSCar

SÃO PAULO
22 DE AGOSTO 2003.

*“Ella está en el horizonte. Me acerco dos pasos, ella se aleja dos pasos.
Camino diez pasos y el horizonte se corre diez pasos más allá.
Por mucho que yo camine, nunca la alcanzaré.
Para qué serve la utopia?
Para esto serve: para caminar.”
(Eduardo Galeano)*

À minha família, que inclui meu cunhado Marco Antônio
e meu amigo (e *quase irmão*) Greg, que sempre estiveram
presentes nessa etapa da vida.

Ao professor Henrique E. Toma,
grato pela orientação
e incentivo na carreira acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Henrique E. Toma pela oportunidade única de desenvolver um trabalho na área de química supramolecular e conhecer seus vislumbres.

Ao prof. Dr. Koiti Araki, pela amizade e orientação na área de química de porfirinas, e por uma inestimável contribuição na minha formação.

Aos professores Lúcio Angnes e Neyde M. Iha, pelas discussões na banca de qualificação.

À Gregoire, AnaMaria, Herbert, Ana Flávia, Marcelo, Márcio, Ildemar, André Formiga e Fábio E., pela leitura, correções, sugestões, e participação no trabalho.

À doutoranda Daniela M. Tomazela e ao Prof. Dr. Marcos N. Eberlin do Instituto de Química da UNICAMP, pelas medidas de TOF-MS.

Aos professores Maurício, Mario Politi e Henrique Catalani, pela colaboração na área de Fotoquímica, e incentivos na área de PDT.

Aos demais membros do grupo, Sofia, Vagner, Sérgio Toma, Sérgio Dovidauskas, Fauze, Izilda, Juliano, Luís, Ronaldo, Rebeca, Gustavo, Jeferson, Genebaldo, Victor e Danilo, e àqueles que já deixaram o grupo, pelos momentos de descontração e convivência.

À Alzilene e Ivone, pelo companheirismo, otimismo e o bom humor, necessários na correria do dia a dia.

Aos demais professores da área de Inorgânica, que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação acadêmica, especialmente às professoras Viktória e Miuaco, pelo incentivo inicial na área.

Aos professores Hermi e Vera Constantino, pela motivação e esperanças na área.

À professora Dalva Lúcia, Fátima e Hector, pelo incentivo na área educacional.

A todos os colegas do Bloco 2T, e aos amigos não citados, que sempre me apoiaram durante esses últimos anos da minha carreira.

Ao CNPq pelo suporte Financeiro.

ÍNDICE

RESUMO.....	4
ABSTRACT.....	5
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	6
CAPÍTULO 1	9
1-INTRODUÇÃO	9
1.1- <i>A Química supramolecular</i>	9
1.2- <i>Eletrônica Molecular</i>	15
1.3- <i>Espectro Eletrônico de Ftalocianinas</i>	20
1.4 – <i>Arranjo Colunar nas Ftalocianinas</i>	24
1.5- <i>Espectroscopia de Espécies Associadas de Ftalocianinas(Pc) – Modelo de Acoplamento Exciton</i>	25
1.6 – <i>Eletrodos Quimicamente Modificados e Filmes Eletrostaticamente Montados de Porfirinas Supramoleculares</i>	28
1.7- <i>Objetivos</i>	30
CAPÍTULO 2	32
2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
2.1- <i>Equipamentos e Procedimentos</i>	32
2.1.1 - <i>Análise Elementar e Espectrometria de massa</i>	32
2.1.2 - <i>Espectroscopia Eletrônica</i>	32
2.1.3 – <i>Medidas Eletroquímicas</i>	33
2.1.4 - <i>Espectroscopia de Impedância</i>	33
2.1.5 - <i>Espectroeletroquímica</i>	34
2.1.6 - <i>Medidas Fotoeletroquímicas</i>	34
2.1.7 - <i>Medidas de Luminescência</i>	35
CAPÍTULO 3	38
3 – SÍNTESE.....	38
3.1- <i>Síntese dos precursores</i>	38
3.1.1- <i>Síntese da tetra-3,4-piridilporfirazina base-livre– H₂TPyPz</i>	40
3.1.2- <i>Síntese da Zn-tetra-3,4-piridilporfirazina - ZnTPyPz</i>	40
3.1.3- <i>Síntese da Co-tetra-3,4-piridilporfirazina- CoTPyPz</i>	41
3.2- <i>Síntese das M-tetra(piridil)porfirazinas polimetalladas (M= Zn e Cu) – MTPyPzRu</i>	41
3.2.1- <i>Síntese do complexo tetrarrutenado da Cu-tetra(piridil)porfirazina - CuTPyPz{Ru(bipy)₂Cl}₄(TFMS)₄</i>	42
3.2.2 – <i>Síntese do complexo tetrarrutenado da Zn-tetra(piridil)porfirazina – ZnTPyPz{Ru(bipy)₂Cl}₄(TFMS)₄</i>	43

CAPÍTULO 4	45
4 – ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	45
4.1- Espectroscopia Eletrônica da Zinco-tetra(piridil)porfirazina – ZnTPyPz	45
4.2 – Espectro Eletrônico do complexo Zinco-Tetra(piridil)porfirazina tetrarrutenada -ZnTPyPzTRu	46
4.2.1- Espectro Eletrônico da H ₂ TPyPzTRu.....	46
4.2.2- Espectro Eletrônico da Zn-TPyPzTRu.....	47
CAPÍTULO 5	50
5- COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA ZINCO-TETRA(PIRIDIL)PORFIRAZINA TETRARRUTENADA–ZnTPYPZTRU	50
5.2 – Comportamento Eletroquímico da tetra(piridil)porfirazina base-livre Tetrarrutenada–H ₂ TPyPzTRu.....	50
5.2.1 - Voltametria Cíclica da ZnTPyPzTRu.....	53
5.2.2 – Espectroeletroquímica da ZnTPyPzTRu.....	56
CAPÍTULO 6	61
6 – PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E FOTOQUÍMICAS DO COMPLEXO ZnTPYPZTRU EM COMPARAÇÃO COM A H ₂ TPYPZTRU	61
6.1- Aspectos fotofísicos e fotoquímicos da H ₂ TPyPzTRu.....	61
6.2- Aspectos fotofísicos e fotoquímicos da ZnTPyPzTRu.....	70
CAPÍTULO 7	76
7 –FOTOELETROQUÍMICA DOS FILMES FINOS FORMADOS PELO COMPLEXO H ₂ TPYPZTRU E PELO PAR IÔNICO H ₂ TPYPZTRU/CuTSPC.....	76
7.1 – Formação do par iônico em solução	76
7.2 - Espectros eletrônicos do filme formado pelo par iônico “camada por camada”	78
7.3 – Comportamento Eletroquímico dos Filmes	81
7.3.1- Voltametria Cíclica dos filmes da H ₂ TPyPzTRu e do par-iônico H ₂ TPyPzTRu/CuTSPc.....	82
7.3.2 – Mecanismo de Condução nos filmes da H ₂ TPyPz e do par-iônico H ₂ TPyPz/CuTSPc.....	83
A) Experimentos de voltametria cíclica envolvendo os filmes de de H ₂ TPyPzTRu/CuTSPc com complexos de cianoferratos.....	84
B) Espectroscopia de Impedância dos filmes de H ₂ TPyPzTRu e do par-iônico H ₂ TPyPzTRu/CuTSPc.....	88
7.4 – Propriedade Fotoeletroquímica dos Filmes	93
CAPÍTULO 8	105
8.1-CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	105
8.2 –APÊNDICE I.....	106
8.2.1 – Caracterização do complexo tetrarrutenado da Cu-tetra(3,4- piridil)porfirazina - CuTPyPz{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄ (TFMS) ₄	106
8.2.1.1 - Espectro Eletrônico e Voltamograma Cíclico da Cu-TPyPzTRu.....	106
8.2.1.2 - Espectroeletroquímica da Cu-TPyPzTRu.....	109

8.2.2 - <i>Propriedade Eletrocatalítica do filme fino formado pelo par iônico</i> <i>CuTPyPzTRu/CuTSPc</i>	114
8.2.2.1 - Preparação do Filme.....	114
8.2.2.2 - Comportamento Eletroquímico do Filme da CuTPyPzTRu/CuTSPc.....	115
8.2.2.3 - Estudo da oxidação eletrocatalítica de nitrito em água.....	117
8.3 –APÊNDICE II.....	121
8.3.1- <i>Alguns aspectos da espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	121
8.3.1.1 - Circuitos equivalentes	126
8.3.1.2 -Considerações para EQMS (eletrodos quimicamente modificados).....	129
CURRÍCULO DO AUTOR	133
REFERÊNCIAS.....	137
ÍNDICE DE FIGURAS	151

Resumo

Neste trabalho, descreve-se a síntese, caracterização e propriedades dos complexos derivados da tetra(3,4-piridil)porfirazina com os grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^{1+}$. A conjugação eletrônica entre o resíduo piridínico e o anel da porfirazina promovem uma eficiente comunicação entre os grupos periféricos e o central, que é refletido no espectro de emissão e seu correspondente perfil de excitação. Esse tipo de comportamento revela um efeito antena no sistema $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$, contrastante com as propriedades fotofísicas das porfirinas análogas TPyPRu , onde os grupos piridínicos exibem baixa interação eletrônica ao anel porfirínico. Apesar do forte acoplamento eletrônico entre os grupos periféricos e o central, as propriedades eletrônicas dos complexos de rutênio foram preservadas, exibindo potenciais redox muito próximos dos complexos livres e comportamento espectroeletroquímico típicos de complexos metálicos N-heterocíclicos. Esses aspectos levam a novas perspectivas relacionadas à estrutura dos compostos, pois são potencialmente interessantes para o estudo referente à formação de oxigênio singlete e para PDT.

Outro direcionamento desta tese, foi o de explorar a geração de novas interfaces baseadas na formação de pares iônicos constituídos pelas espécies $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}/\text{CuTSPc}$ em comparação com o filme da espécie catiônica $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$. Através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, foram constatados mecanismos distintos de condução nos filmes formados, que pode ser ou um mecanismo misto envolvendo os complexos periféricos e o anel central da porfirazina, ou um mecanismo de condução eletrônica envolvendo somente o sistema de empilhamento π do anel central da porfirazina.

ABSTRACT

In this work, we describe the synthesis, characterization and properties of derived tetra(3,4-pyridil)porphyrazine complex containing four $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^{1+}$ groups. The electronic conjugation between the pyridinium moiety and the porphyrazine ring promote an efficient communication between the peripheral groups and central ring, which is reflected in the emission spectrum and related excitation profile. The observed behavior reveals an efficient antenna effect in the $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$ system. In spite of the strong electronic coupling between the central and peripheral groups, the electronic properties of ruthenium complex were preserved, exhibiting redox potentials very close to those of free complexes. These aspects provided new perspectives of exploiting the compound structures, particularly the oxygen singlet formation and PDT application.

Another aspect focused in this investigation was the generation of new interfaces based on ion-pair formation of $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}/\text{CuTSPc}$, in comparison with its cationic species $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$ alone. By means of electrochemical impedance spectroscopy, it was shown that the conduction mechanisms in these films involve either the peripheral complex and the central porphyrazine ring.

SÍMBOLOS e ABREVIATURAS

A.....	área do eletrodo
AFM.....	Atomic Force Microscopy
bipy ou bpy.....	2,2'-bipiridina
biq.....	2,2'-biquinolina
CuTPyPz.....	cobre-tetra(3,4-piridil)porfirazina
DBU.....	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DBN.....	1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno
DMF.....	N,N'- dimetilformamida
2,3-dpp e 2,5-dpp.....	2,3- e 2,5-bis(2-piridil)pirazina
DPV.....	Voltametria de Pulso Diferencial
Γ	concentração superficial
CB e VB	Banda de condução e Banda de valência
E_g	diferença de energia entre o nível da CB e da VB (<i>Energy gap</i>)
E_{CB}	Energia da banda de condução
E_{VB}	Energia da banda de valência
E_F	Energia do nível de Fermi
E^0	potencial de redução padrão
E_{pa}	potencial de pico anódico
E_{pc}	potencial de pico catódico
EPH(ou SHE).....	Eletrodo Padrão de Hidrogênio (ou <i>Standard Hydrogen Electrode</i>)
$E_{1/2}$	potencial de meia onda

EIS.....	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EQM.....	Eletrodo Quimicamente Modificado
GC.....	carbono vítreo (<i>glass carbon</i>)
H ₂ TPyPz.....	tetra(3,4-piridil)porfirazina base-livre
H ₂ TPyPzTRu/CuTSPc.....	par iônico formado pela tetra(3,4-piridil)porfirazina base-livre e ftalocianina tetrassulfonada de cobre.
I _{pa}	corrente de pico anódico
I _{pc}	corrente de pico catódico
ITO.....	óxido de índio e de estanho (<i>indium tin oxide</i>)
LiTFMS.....	trifluorometanossulfonato de lítio
M-TPyPz{Ru(bipy) ₂ Cl} ₄ (TFMS) ₄	Complexo Tetra-rutenado da tetra(3,4-piridil)porfirazinato metal(II)(onde M = 2H, Cu ²⁺ e Zn ²⁺), cujo contra-íon é o íon trifluorometanosulfonato
MAC.....	<i>magnetic alternating current</i>
MeOH.....	álcool metílico ou metanol
Mepz.....	N-Metilpirazínio

Nc.....	naftalocianina base-livre
---------	---------------------------

Pc.....ftalocianina base-livre

PDT ou TFD.....Terapia Fotodinâmica (*PhotoDynamic Therapy*)

PVC.....Cloreto de Polivinila

R_{ct} Resistência de transferência de carga

RDE.....Eletrodo de Disco Rotatório

SDS.....dodecil sulfato de sódio (*sodium dodecyl sulphate*)

TE.....Transferência de Energia

TEAClO₄.....perclorato de tetraetilamônio

TFE.....2,2',2''- trifluoroetanol

TPyPRu ou TRPyP.....4-tetra{piridil[rutêniobis(bipiridil)cloro]} porfirina
base-livre ou metalada

TPP.....tetra(fenil)porfirina base-livre
(não metalada centralmente)

VC.....voltametria cíclica

ZnTPPS.....tetra(sulfonatofenil)porfirinato zinco(II)

ZnTPyPz.....zinco-tetra(3,4-piridil)porfirazina

CAPÍTULO 1

1-Introdução

1.1- A Química supramolecular

A química supramolecular¹⁻⁸ vem despertando um interesse crescente nas últimas décadas, por parte dos pesquisadores de várias áreas, devido às infinitas possibilidades de gerar novas espécies molecularmente organizadas, que eventualmente poderão ser usadas em nanotecnologia molecular, inspirando assim a imaginação criativa dos químicos. Envolve o arranjo de entidades organizadas, por meio da associação de duas ou mais unidades moleculares através de ligações covalentes, forças eletrostáticas ou interações de Van der Waals, possibilitando a construção de nanodispositivos moleculares pela estratégia “bottom-up”. Este processo pode visar o domínio do reconhecimento molecular, onipresente em sistemas biológicos como por exemplo, na interação entre enzima e substrato, na associação antígeno-anticorpo, na leitura, tradução e transcrição do código genético, na indução de sinal pelos neurotransmissores, dentre outros. O princípio do reconhecimento é a complementaridade geométrica e eletrônica, estendendo-se aos aspectos energéticos, representados no conceito de “chave e fechadura” de Emil Fischer (receptor-substrato). Esses aspectos dinâmicos de seletividade, especificidade e labilidade das ligações muitas vezes não estão acessíveis na química orgânica, que por ser baseada em ligações covalentes C-C, nem sempre propicia a necessária flexibilidade química. Contudo, essas propriedades são características da ligação coordenativa metal/ligante, onde pode-se ajustar a força de interação, a labilidade/inércia e a geometria de ligação, simplesmente variando-se o metal e/ou os ligantes.

A exploração dos sistemas supramoleculares foi primeiramente conduzida por Lehn e colaboradores utilizando estruturas macropolicíclicas do tipo criptatos, que são bastante interessantes do ponto de vista de sua arquitetura dinâmica e a possibilidade de inclusão de substratos em sua cavidade. Todavia, a simples presença de tais grupos não é suficiente para promover o reconhecimento molecular. Para tal função torna-se

imprescindível organizar os sítios de ligação e as funções reativas, como pode ser visto na Figura 1 (A) e (B). Um outro exemplo ilustrativo é o caso do reconhecimento múltiplo em metaloreceptores como as bis-porfirinas mostradas na Figura 1C, que simultaneamente podem ligar íons metálicos e cátions diamônio.²

Figura 1- Estrutura de criptatos que reconhecem cátions (A) e ânions (B); Estrutura do metaloreceptor bis-porfirina (C)

O princípios acima demonstrados podem ser amplamente explorados para a construção de um número infinito de materiais moleculares com estruturas sofisticadas por meio do processo de auto-montagem coordenativa. Esta envolve a montagem espontânea de estruturas supramoleculares bem definidas, a partir da mistura de ligantes orgânicos e íons metálicos apropriados, ou seja, o íon metálico como sítio de ligação é um centro orientador na formação de estruturas definidas como as dos helicatos de Cu(I) , complexo cilíndrico multi-componente.(Figura 2)

Figura 2- Esquema representativo da auto-construção de um complexo cilíndrico multicomponente (R=grupos metilas ou fenilas) e alguns helicatos

A coordenação múltipla de metais de transição pode servir no “design” estratégico para construir cristais líquidos por suas propriedades físicas específicas em dispositivos de “display”. Por exemplo, complexos de trans-alquinil paládio(II) podem formar fascinantes estruturas poliméricas⁹ que são liotrópicas* em solução de tricloroetileno, e cuja delocalização eletrônica é ideal para conduzir o fluxo de elétrons num material dopado, comportando-se como um fio condutor (Figura 3).

* *Cristais líquidos* dão origem a uma mesofase, um estado intermediário entre o sólido e o líquido. Há duas grandes classes: (1) Cristais líquidos *termotrópicos* que mudam de fase com a temperatura, e (2) fases *liotrópicas* formadas por moléculas do solvente (geralmente água); as propriedades das mesofases são controladas tanto pela sua concentração como pela temperatura.

Figura 3 - Estrutura polimérica de complexos de trans-alkinil paládio(II), formando um fio molecular.

Alguns sistemas multi-metálicos são utilizados como modelos de processos cinéticos de transferência de elétrons (TE) fotoinduzida entre grupos doadores e aceptores, devido as suas implicações no entendimento da TE em sistemas biológicos e sua aplicação em dispositivos fotoquímicos moleculares. Ligantes polipiridínicos tem sido extensivamente utilizados para construir complexos polinucleares de Ru(II) e/ou Os(II) com estruturas dendriméricas (figura 4), a fim de estudá-las sob o ponto de vista fotofísico, visando a captação de luz solar em dispositivos moleculares. Um ponto importante das estruturas dendriméricas é a exigência de um alto grau de controle sintético, tanto em termos de natureza e posição dos centros metálicos, como dos ligantes ponte e ligantes terminal. Isto, por outro lado, permite ter um alto grau de controle sobre o direcionamento do fluxo de energia dentro da estrutura dendrimérica. Por exemplo, no composto tetranuclear esquematizado na figura 5a o estado excitado de menor energia está centrado no núcleo base de Os(II), assim ocorre a transferência de energia da unidade excitada periférica de rutênio para o núcleo central com eficiência unitária. Invertendo as posições dos Ru e Os (Figura 5b), pode ser obtida uma transferência de energia centro-periferia. Pela combinação de diferentes metais e ligantes pode se obter outros padrões de migração de energia (Figura 5c e 5d).

Figura 4 - Representação esquemática da estrutura de um dendrímero decanuclear de unidades de Ru(II) base

Figura 5 - Simbologia utilizada na representação dos diferentes metais e ligantes (à esquerda). Representação simplificada de tetrâmeros constituídos por Ru(II) e Os(II) (à direita): (a) transferência de energia da periferia para o centro , (b) centro-periferia , (c) e (d) outros padrões de direcionamento de energia.

Outro exemplo de estrutura polinuclear interessante é baseada em tetra(aril)porfirinas¹⁰ (Figura 6) conectadas por ligantes etinos aos grupos arilas dos seus anéis adjacentes, que proporciona uma estrutura semi rígida limitando a interação direta entre os cromóforos. Foi observada nessa estrutura uma transferência de energia

direcional da periferia (zinco porfirina) para o centro do anel porfirínico da base-livre. Este sistema foi criado para mimetizar o sistema fotossintético, permitindo tanto calcular com facilidade a eficiência do processo de migração de energia, como da influência do efeito antena nesse arranjo.

Figura 6 – Arranjo pentamérico em estrela de porfirinas, em que há transferência de energia das Zn-porfirinas periféricas em direção a região central da porfina base-livre (efeito antena).

Os exemplos citados nos parágrafos anteriores, são só uma pequena amostra do porquê a química de coordenação está ganhando destaque crescente no campo da química supramolecular. Tal tendência deve-se às características favoráveis dos compostos de coordenação, como a ocorrência de várias geometrias e números de coordenação, à possibilidade de se obter supermoléculas por meio de reações de auto-montagem (“self-assembly”) e à capacidade dos complexos de se regenerarem espontaneamente, aliada às propriedades redox, catalíticas e fotoquímicas dos mesmos. Vários íons metálicos podem ser estudados, mas os complexos de rutênio, principalmente com ligantes polipiridínicos como a 2,2'-bipiridina e terpiridina, têm sido largamente empregados em função de sua estabilidade e propriedades fotoquímicas.¹¹⁻¹⁶

Os exemplos anteriores mostram a notável importância de se utilizar a afinidade metal-ligante, a estereoquímica e as propriedades de substituição dos complexos envolvidos na elaboração de arranjos supramoleculares.

1.2- Eletrônica Molecular

A eletrônica molecular^{17,18} é uma ciência multidisciplinar emergente voltada para o “design” e uso de moléculas aplicadas a circuitos eletrônicos no processamento de sinais. Ela responde à demanda pela miniaturização de componentes eletrônicos que se tornam cada vez menores. Na maior parte das moléculas, essas propriedades não são diretamente aplicáveis, e precisam ser organizadas num dispositivo no qual cada elemento molecular responde a determinada ação, de forma que o dispositivo global tenha uma função. Então, os componentes moleculares devem ser estruturados num arranjo supramolecular que deve ser interfaceado¹⁹ com o mundo macroscópico, através de eletrodos metálicos ou semi-condutores. Este conceito de dispositivo molecular é chamado de aproximação ascendente do pequeno (*small upward ou bottom-up*)²⁰ em oposição ao modo convencional, através de técnicas de miniaturização litográfica, numa aproximação descendente do grande (*large upward ou top-down*). Esse interfaceamento é imprescindível, pois os sinais em nível químico podem ser produzidos pelos sistemas moleculares em resposta a um estímulo luminoso, de elétrons ou íons, de modo a serem classificados como dispositivos fotônicos, eletrônicos ou iônicos, respectivamente.

Atualmente, é inquestionável que o futuro da tecnologia se apóia no progresso da ciência dos materiais. Consequentemente, com o crescimento da nanotecnologia molecular, os materiais moleculares estão tornando-se o principal foco de interesse no *design* de nanoestruturas e dispositivos. Desta maneira, está sendo cada vez mais corrente a pesquisa de materiais funcionais nanoestruturados tanto na área acadêmica como industrial, utilizando-se como ferramentas a construção molecular em blocos (building blocks) e a química supramolecular, seguindo a estratégia de aproximação “bottom-up”. As principais razões desse movimento de miniaturização, são as propriedades físicas

superiores dos materiais nanoestruturados, incluindo a melhora mecânica, eletrônica e/ou ótica da resposta em escala de tempo molecular, a melhor eficiência dos dispositivos micro/nano eletrônicos, e o melhor desempenho no processamento e armazenamento de dados.

A química proporciona o ponto inicial na rota para nanotecnologia molecular, criando a partir dos átomos e moléculas, “tijolos” moleculares para a construção de estruturas em nanoescala, tais como nanopartículas²¹⁻²³, nanocamadas^{24,25} e nanotubos.^{26,27}

Os nanotubos de carbono²⁸ são conhecidos desde o relato feito pelo grupo de Dekker em 1997, de um transistor altamente sensível, que tipicamente possui um diâmetro de aproximadamente 1,4 nanômetros, e transporta muito mais corrente que um fio metálico, podendo atuar como um minúsculo transistor.

Outro exemplo de um nanofio (*nanowire*) semiconductor, é baseado na dopagem de nitreto de gálio com magnésio pela técnica de deposição a vapor quimicamente catalisada por metal (CVD), gerando um material nanoestruturado tipo p (p-GaN)²⁹ num substrato de safira (Figura 7B). Esses nanofios individuais crescem numa posição perpendicular ao plano-c da safira, e comportam-se como pequenos transistores de efeito de campo (FET). Nanofios de material p-GaN e n-GaN foram unidos num arranjo cruzado complementar, e foi observada a característica de junção p-n nessa seção (figura 7A). Além disso, estudos óticos demonstraram que esta seção cruzada da junção p-n do GaN exibe emissão de luz UV-azul em diferentes potenciais aplicados. Essas medidas de eletroluminescência (EL) da seção cruzada individual, foram obtidas usando um microscópio de epifluorescência (*far-field*), e mostraram que a emissão é localizada no ponto de cruzamento dos nanofios, e que foram consistentes com uma nanojunção p-n (detalhe da figura 7C). Este é um dos únicos exemplos da possibilidade de produzir um LED UV-azul em nanoescala. A síntese de nanofios de p-GaN mostra sua potencial importância em montagens eletrônicas e fotônicas em nanoescala.

Figura 7 - (A) Imagens de microscopia de varredura de elétrons por emissão de campo (FE-SEM) do dispositivo p-n de nanofios cruzados de GaN. A barra de escala é de 2 μm . **(B)** Imagens FE-SEM do crescimento de nanofios no plano c de um substrato de safira. A barra de escala é de 10 μm . **(C)** Espectros EL obtidos com injeção de corrente de 61, 132, 224, e 344 nA, respectivamente. (detalhe) Imagem de emissão da junção cruzada de nanofios.

Como pode ser visto, é incrível o avanço nas técnicas de miniaturização, levando-nos a uma tecnologia baseada numa simples molécula.^{30,31} Com a ajuda de um microscópio de varredura por sonda (AFM, STM), simples átomos e moléculas podem ser precisamente vistos e manipulados. Tal controle de posicionamento permite-nos conectá-las a microeletrodos, ou circuitos adequados, e assim realizar medidas de condução de uma simples molécula.

Uma simples molécula pode eficientemente capturar luz ou elétrons, tanto quanto impulsos elétricos ou magnéticos, e então processar essa informação. Moléculas específicas podem conduzir elétrons (*molecular wire*), bombear elétrons/fótons (*photonic pumps*), ter mudanças de configuração geométrica sob a ação de luz, ou serem sondas efetivas para o reconhecimento molecular. Combinando as várias habilidades e

propriedades, as moléculas podem ser projetadas a se comunicar entre si, sinalizando isso por meio de mudanças de cor, emissão de luz, perda ou captura de prótons e íons, etc. Se interfaceadas com um fio metálico ou fibra ótica, podem traduzir suas respostas em sinais elétricos ou óticos mensuráveis. A possibilidade de alterações nas propriedades moleculares pode ser usada para convertê-las em chaveadores moleculares, óticos ou elétricos.

Tendo em vista as considerações feitas anteriormente, é de grande importância a elaboração de novas moléculas com propriedades interessantes e versáteis. Uma estratégia nesse sentido, pode ser abordada pela química de coordenação, na elaboração planejada de novas espécies supramoleculares* por meio de “*building blocks*”, assim explorando a ampla variedade de aspectos funcionais da rica química de complexos.

O grupo de Química Supramolecular e Nanotecnologia da USP foi um dos primeiros a utilizar sistematicamente a química de coordenação para a preparação de supermoléculas polinucleares. Em 1986, foram publicados os resultados dos estudos referentes aos complexos heptanucleares formados pela coordenação de 6 grupos pentacianoferrato ou pentaaminrutênio aos nitrogênios periféricos do complexo ponte tris-(bipirazina)rutênio(II) (Figura 8A). Este foi um dos primeiros exemplos do uso de compostos de coordenação para a preparação de complexos supramoleculares. Vários outros trabalhos seguiram-se nessa linha, principalmente com “clusters-trigonais” de acetato de rutênio,³²⁻³⁵ diiminas de ferro,³⁶ porfirinas³⁷⁻⁴⁶ e porfirazinas.⁴⁷⁻⁵⁰ Para citar como exemplo na riqueza de propriedades, os clusters trigonais de rutênio acetato (figura 8B) produzem uma interessante classe de complexos, dispondo de uma forte delocalização eletrônica, e uma série de processos redox monoelétrônicos reversíveis na faixa de -2,0 a 2,0 V. O comportamento do centro trigonal pode ser modulado pela

* A palavra “química supramolecular” foi originalmente conceituada por Lehn (Prêmio Nobel de química em 1987) como “química além da molécula”, cujo objetivo é obter um controle sobre as ligações intermoleculares não covalentes, diferentemente da química molecular regida por ligações covalentes. A química supramolecular tem dois tipos de abordagens: o estudo de supermoléculas e de estruturas supramoleculares formadas por elas. As supermoléculas são espécies oligoméricas discretas e de estrutura definida, resultantes da interação por cooperação ou sinergismo, melhorando suas propriedades ou dando origem a novas propriedades de interesse. O arranjo ordenado dessas espécies pode gerar estruturas (organizadas) supramoleculares, contendo fases e sítios específicos para o reconhecimento molecular, ou para atividades catalíticas, eletrocatalíticas e/ou fotoquímicas. É comum se utilizar do termo *supramolécula* ou *supermolécula* como sinônimos, mesmo não sendo o mais correto.

aplicação de potenciais, tanto quanto pela natureza do ligante axial. Este aspecto é particularmente interessante; em potenciais muito negativos, o cluster torna-se um forte agente π -doador, enquanto que no extremo oposto, ele age como forte agente π -receptor.

As meso-tetra(4-piridil)porfirinas (figura 8C) são particularmente importantes por causa da presença do centro biomimético porfirina, uma vez que pode ser explorado em combinação com vários complexos metálicos, através do ligante piridina ponte.

As tetrapiridilporfirazinas diferem das correspondentes porfirinas análogas pela presença dos quatro átomos de nitrogênio na posição meso e pelos anéis fundidos da piridina, e são parte integrante da classe das ftalocianinas (tetra(benzo)tetraazaporfirinas). Os complexos supramoleculares derivados dessa espécie serão abordados ao longo desta tese de doutorado.

Figura 8 – (A) Estrutura do μ -{tris(bipirazina)rutênio(II)}hexakis{pentacianoferrato}; (B) Estrutura supramolecular de um cluster trigonal de rutênio; (C) Estrutura do complexo polimetallado da meso-tetrapiridilporfirina

1.3- Espectro Eletrônico de Ftalocianinas

O estudo da estrutura eletrônica de moléculas semelhantes às porfirinas planares é importante para a compreensão da extrema dependência de suas propriedades químicas, eletroquímicas, fotoquímicas e espectroscópicas, em relação a sua estrutura geométrica. Isto leva a um controle das propriedades da molécula com a substituição de um ligante e a modificação da simetria do anel.

Numa descrição simplificada, a estrutura de uma metalo-ftalocianina⁵¹⁻⁵⁴ (Figura 9 - ZnPc) pode ser vista como um sistema aromático de um polieno cíclico com 16 átomos e 18 elétrons π , delimitada no perímetro interno de anel, de modo semelhante ao de uma porfirina. Este modelo, conhecido como modelo de Gouterman, é baseado na combinação linear de quatro orbitais atômicos, e é extensamente utilizado na descrição do espectro de absorção de porfirinas e ftalocianinas.

A atribuição das duas principais bandas dominantes ($\pi\text{-}\pi^*$) na região do uv-visível do espectro eletrônico das ftalocianinas, foi feita em comparação com os trabalhos teóricos de Gouterman e colaboradores⁵⁵ para metaloporfirinas. Segundo este modelo dos quatro orbitais de fronteira, os orbitais $a_{1u}(\pi)$ e $a_{2u}(\pi)$ (HOMO's) encontram-se completamente preenchidos e o orbital vazio de menor energia possui simetria $e_g(\pi)$ (LUMO's).

Os dois orbitais preenchidos para as porfirinas possuem energias muito próximas (“orbitais degenerados”), e dependendo do metal pode haver inversão da posição relativa desses orbitais. Os estados excitados de menor energia são obtidos por meio da promoção de um elétron dos orbitais a_{1u}^2 ou a_{2u}^2 (estado fundamental com simetria A_{1g}) para o orbital e_g , gerando dois estados de simetria E_u com energias próximas, de configuração $a_{1u}^1 e_g^1$ ou $a_{2u}^1 e_g^1$. Devido à ocorrência de uma extensiva interação de configuração das transições para o orbital e_g , ocorre o desdobramento dos estados excitados de simetria E_u , gerando estados de menor e maior energia (banda Q e Soret, respectivamente). Contudo, por causa da substituição no anel porfirínico por aza grupos (átomos de nitrogênio) na posição dos carbonos metínicos e/ou benzo grupos ligados diretamente aos carbonos dos anéis pirrólicos, é observado nas ftalocianinas⁵⁶ a quebra da degenerescência accidental

dos orbitais totalmente preenchidos a_{2u} e a_{1u} (HOMOs), diferenciando-os e alterando sua ordem relativa, $1a_{1u}$ acima de $1a_{2u}$, como mostrado no diagrama da Figura 9.

Assim a origem da banda Q nas ftalocianinas (uma transição de a_{1u} para e_g) é bem diferente quando comparado com porfirinas do tipo tetrapiridilporfirinas (uma transição de a_{2u} para e_g). Como resultado da significativa separação de energia entre os orbitais a_{1u} e a_{2u} (HOMO's), o primeiro estado excitado singlete (Q) é consideravelmente menos acoplado ao segundo estado excitado singlete (Soret), comparado com as porfirinas, onde ocorre um acoplamento extensivo entre estes dois estados excitados singletes de menor energia. Consequentemente, nas ftalocianinas, devido a presença de um maior número de átomos de nitrogênio no anel porfirazínico do que no porfirínico, observa-se um significativo deslocamento hipsocrômico das bandas B (transição singlete $\pi \rightarrow \pi^*$), e seu alargamento relativo comparado com a banda B de qualquer uma das porfirinas normais.

Esta banda B aparece na região de 350 nm, e apresenta dois componentes: a banda B1 prevista, e a B2 obtida por trabalhos de deconvolução espectral.^{57,58} Além disso, a banda Q das metalo-ftalocianinas exibe um significativo deslocamento batocrômico, e uma intensificação relativa em relação à banda Soret, comparada com qualquer porfirina normal.

Figura 9 - Na parte superior da figura, a estrutura da zinco-ftalocianiana (ZnPc) mostrando o anel interno correspondente a um polieno cíclico; e abaixo, o diagrama de orbitais moleculares (esquerda) e de níveis de estado (direita) mostrando transições de um elétron segundo o modelo de Gouterman (280-1000 nm). As setas representam as transições polarizadas no plano x/y (linha cheia) e z (linha tracejada).

Nas metaloftalocianinas de simetria D_{4h} ,⁵⁶ a intensa banda de absorção na região do visível, a banda Q, origina-se da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, de $a_{1u} \rightarrow e_g^*$, gerando estados duplamente degenerados⁵⁹ (1E_u), como mostrado no diagrama da figura 9. Em bases livres, o abaixamento de simetria para D_{2h} provoca um desdobramento do estado excitado 1E_u em dois estados excitados,⁶⁰ respectivamente de simetria B_{2u} e B_{3u} . As duas transições que levam a estes novos estados excitados são denominadas de $Q_y(0,0)$ e $Q_x(0,0)$, respectivamente. Estas bandas de absorção são as duas principais, na região de absorção de 600-750 nm em espécies mononucleares. As duas absorções mais fracas são componentes vibrônicos (0,1) de Q_y e Q_x . Logo, nas metalo-tetrapiridilporfirazinas,^{57,61} a introdução de anéis piridínicos fundidos, ao invés de anéis benzênicos nas MPC,

também, reduzem a simetria tetragonal (D_{4h}) (ver Figura 10). Consequentemente, são observados componentes polarizadas nas direções x e y da transição referente à Banda Q, cujo estado de origem, tem seus componentes degenerados desdobrados como resultado da geometria molecular.

Figura 10 - Formas isoméricas da 3,4-tetra(piridil)porfirazina.

Foram realizados cálculos de MO (orbitais moleculares) utilizando o programa ZINDO, e foi sugerido que há uma segunda banda fraca adicional ($\pi-\pi^*$)^{62,63} levemente deslocada para o vermelho da transição B_1 , que corresponde à transição de um elétron, denominada de banda L, seguindo esquema atribuído por Gouterman.

A transição $n-\pi^*$ é colocada entre as transições Q e B_1 com base na análise por deconvolução espectral da espécie (CN)ZnPc(-2),⁶⁴ e são dominadas por essas transições mais intensas, sendo pouco observáveis na prática (sobreposição das bandas).

A sequência de bandas identificadas no espectro de absorção comum de uma metalo-ftalocianina (MPc) ($\pi-\pi^*$) é classificada numa ordem crescente de energia:⁵⁴ Q, B₁, B₂, N, L e C. Foram mantidas as denominações dadas por Platt.⁶⁵ As três últimas transições localizam-se numa região deslocada hipsocromicamente em relação à banda Soret (~300, 240, 205 nm, respectivamente).

1.4 –Arranjo Colunar nas Ftalocianinas

Macrosciclos de metais de transição, como as ftalocianinas, podem formar um arranjo colunar, quando combinados com ligantes pontes lineares contendo elétrons π , de forma a manter um arranjo quase unidimensional de um sistema em ponte, como mostrado na Figura 11. Tais metais devem preferir um arranjo octaédrico, como o Fe, Ru e Co, coordenando dois ligantes pontes em posição axial. Uma implicação importante destes sistemas é que permitem a migração de elétrons ao longo do eixo central. Uma maneira de observar a formação desse arranjo colunar é através da espectroscopia de absorção, notando que há uma diferença espectral entre a molécula isolada inicial (monômero) e a espécie agregada (dímero, trímeros, etc) de maior número.^{51,66-74}

Figura 11 - A estrutura de um polímero constituído por ftalocianinas cofaciais ligadas em ponte através de ligantes heterocíclicos (L) .

1.5- Espectroscopia de Espécies Associadas de Ftalocianinas(Pc) – Modelo de Acoplamento Exciton

As diferenças nos espectros de absorção obtidos do estado sólido de materiais compostos por ftalocianinas, comparadas aos espectros moleculares isolados, tem sido explicadas utilizando-se a teoria do acoplamento exciton.^{75,76} Esta aproximação é baseada nas interações entre os momentos de transição de moléculas adjacentes (interações diméricas), mas podem ser estendidas a interações de moléculas em maior grau de associação (*stacking* ou empilhamento). Esta interação é proporcional à magnitude dos momentos de transição que estão no plano do anel porfirazínico Pc, e é inversamente proporcional ao cubo de sua separação. Assim como ocorre uma dependência angular, para duas moléculas adjacentes MPc de simetria D_{4h} , o acoplamento exciton resulta num desdobramento do estado excitado 1E_u (Figura 12) em dois níveis de energia (Q_+ ou Q_-). Para ftalocianinas base-livre H_2Pc , o LUMO é ainda desdobrado em seus estados componentes Q_y e Q_x , devido a um abaixamento de simetria da molécula, e o acoplamento exciton resulta em quatro níveis de energia distintos, Q_{y+} , Q_{x+} , Q_{y-} e Q_{x-} .⁷⁷ A orientação relativa dos momentos de dipolos de transição determina quais níveis de energia darão origem a absorção de luz.

Para dímeros cofaciais, transições para níveis de energia maior são permitidas (Figura 12(a)) e a banda Q tem um deslocamento relativo para o azul da sua posição do espectro molecular isolado; a interação exciton de baixa energia não produz uma mudança local do dipolo, e conseqüentemente a não absorção de luz. Ao contrário, para Pcs que são paralelos mas não cofaciais (“eixo a eixo” – Figura 12(b)), um deslocamento para o vermelho é esperado. Dímeros que possuem um arranjo relativo com certa angulação entre si, mostrarão bandas na região de comprimento de ondas em ambas situações, maiores ou menores do que a banda Q da espécie molecular isolada, devido ao não cancelamento dos dipolos entre si, em maior ou menor configurações de energia (Figura 12(c)). A observação de ambos os deslocamentos das bandas de absorção para o vermelho ou para o azul, que são polarizadas no plano ortogonal são denominadas de *desdobramento Davydov*.

Assim, uma análise cuidadosa do espectro de absorção no visível, pode nos levar a informações estruturais bastante próximas do que ocorre com a interação mútua entre espécies moleculares Pc, através dos *efeitos excitônicos intermoleculares* produzidos.

Figura 12 – Um modelo simplificado de desdobramento exciton da banda Q entre duas moléculas MPc numa disposição (a) cofacial, (b) “eixo a eixo” e (c) inclinado. As transições permitidas são representadas por setas verticais simples. As setas horizontais simples representam as transições de fase. Note que os estados fundamentais do monômero e do dímero são colocados no mesmo nível de energia por simplificação.

Um exemplo típico de equilíbrio dímero-monômero é o da própria tetra (3,4-piridil)porfirazina base-livre solúvel em trifluoroetanol, apresentando soluções de coloração azul intensa. O espectro eletrônico exibe as bandas características Soret e Q por volta de 330 e 610 nm, respectivamente. Porém, o perfil de absorção é extremamente dependente da concentração, refletindo a ocorrência de um processo de associação (vide Figura 13(C)). O sistema foi elucidado pela resolução do equilíbrio e das equações absorbância-concentração para todos os comprimentos de onda numa faixa espectral, de acordo com um procedimento variacional.⁴⁷ Desta maneira, foram gerados espectros consistentes das espécies individuais (vide Figura 13(A)). O estudo também se estendeu a propriedades luminescentes da molécula de porfirazina, e discutidas em termos de associação do estado fundamental e a formação de um “*exciplex*” não emissor envolvendo as espécies monoméricas emissoras. Como pode se observar, nesse sistema se aplica o modelo do acoplamento exciton, em que as moléculas unitárias estão

associadas num arranjo cofacial, como mostrado na Figura 14, cuja estrutura foi obtida por geometria de otimização* em nível de mecânica molecular segundo o método MM+.

Figura 13 - Espectros da espécie monomérica (A) e dimérica (B) da tetra (3,4-piridil)porfirazina base-livre (H_2TPyPz) gerados por cálculos iterativos, com constante de agregação igual a $4,0 \times 10^5 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$. (C) Espectros eletrônicos da H_2TPyPz em trifluoroetanol, variando-se a concentração de 0,37 a 82,0 μM , em que pode se observar o efeito da agregação presente mesmo a baixas concentrações.

Figura 14 - Estrutura cofacial da H_2TPyPz obtida por geometria de otimização.

* As geometrias moleculares foram otimizadas por meio de cálculos de mecânica molecular através do módulo MM⁺, disponível no programa Hyperchem[®] versão 5.1 para PC/Windows (Hypercube Inc.). Foi utilizado um gradiente de $1 \times 10^{-5} \text{ kcal } \text{\AA}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ como critério de convergência em um algoritmo de gradiente conjugado.

1.6 – Eletrodos Quimicamente Modificados e Filmes Eletrostaticamente Montados de Porfirinas Supramoleculares

Uma das maneiras de produzir um dispositivo molecular é através da estratégia de interfaceamento pela modificação da superfície de um eletrodo convencional (Pt, Au, C, Si, TiO₂, SnO₂, CdS, como exemplos) imobilizando espécies químicas sobre a sua superfície. Esse eletrodo quimicamente modificado (EQM)⁷⁸ pode ser gerado na alteração da sua superfície pela ligação de moléculas ativas, de modo a formar monocamadas ou filmes. Um dos métodos de imobilização consiste de uma simples adsorção das moléculas na superfície ou a sua funcionalização com grupos receptores.

O importante ao se modificar a superfície de um eletrodo é o controle da composição e espessuras dos filmes formados de maneira homogênea. Por isso, um tipo de modificador bastante estudado são as porfirinas, ftalocianinas e seus correlatos supramoleculares, por adsorverem fortemente sobre algumas superfícies, mantendo muitas de suas propriedades em solução. Além de possuírem uma potencial utilidade em ótica não-linear,^{79,80} fotoeletroquímica,⁸¹⁻⁸⁵ sensores,⁸⁶⁻⁹⁵ células fotovoltaicas,⁹⁶⁻⁹⁸ e em materiais eletrocromáticos.⁹⁹⁻¹⁰¹ Assim, pode-se encontrar na literatura muitos trabalhos que desenvolvem uma variedade de métodos, com o intuito de proporcionar um arranjo ordenado e homogêneo de filmes finos de porfirinas, tais como termoevaporação,^{98,102} eletropolimerização,^{103,104} “dip-coating”⁴¹ e “spin-coating”¹⁰⁵, Langmuir-Blodgett (LB),¹⁰⁶⁻¹¹³ etc.

Um novo método de preparação de filmes de porfirinas foi desenvolvido por Araki e Wrighton,¹¹⁴ baseado na formação de filmes “camada por camada” de pares iônicos insolúveis de porfirinas. Segundo esse método, obteve-se filmes montados eletrostaticamente¹¹⁴⁻¹¹⁸ pela alternância entre a camada composta pela espécie tetracatiônica supramolecular de porfirina (MTRPyP), e a camada de espécie tetraaniônica da *meso*-tetra(4-sulfonatofenil)porfirina (MTPPS), como mostrado na figura 15.

Figura 15 - Estrutura resultante da associação de M(TPPS) e M(TRPyP) formando um par-iônico.

A opção por este método se deve a grande dificuldade que há na elaboração desses dispositivos, contendo superfícies recobertas com esses macrociclos de maneira homogênea, e com propriedades físicas, químicas e fotofísicas desejadas. No caso da termoevaporação, a técnica se limita a materiais voláteis e termicamente resistentes. Por outro lado, a técnica LB se restringe a materiais anfifílicos que são capazes de formar monocamadas estáveis na superfície líquida.

Entretanto, o grande interesse pelo método *layer-by-layer* advém da modificação da superfície de eletrodos com filmes moleculares, com a possibilidade de explorar a cinética envolvida na transferência de elétrons de uma maneira quimicamente controlada. É promissor do ponto de vista analítico, proporcionando um compromisso entre o aspecto de seletividade, melhora na sensibilidade dos eletrodos e a reprodutibilidade dos resultados, parâmetros úteis no desenvolvimento de sensores amperométricos. Esse

aspecto foi elegantemente explorado no trabalho de Rocha et al,¹¹⁷ utilizando como uma das ferramentas, a técnica de espectroscopia de impedância para explorar os aspectos cinéticos na transferência de elétrons na interface do EQM formado com par-iônico de porfirinas supramoleculares.

1.7-Objetivos

O nosso interesse em ligantes multi-ponte como porfirinas e compostos correlatos está relacionado a suas propriedades, por sua relevância nos sistemas biológicos¹¹⁹⁻¹²², terapia fotodinâmica,^{38,123-140} catálise¹⁴¹⁻¹⁴⁷ e na química supramolecular.^{5,50,91,109} Em geral, esta classe de compostos exibe uma forte tendência de formar agregados^{47,69,70,74,113,148,149} e suas espécies neutras são insolúveis na maioria dos solventes orgânicos convencionais. Como consequência, a maioria dos estudos em solução é restrita às espécies protonadas ou funcionalizadas. Nesse sentido a obtenção de espécies supramoleculares (M-TPyPzRu) por meio da coordenação de complexos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ à molécula de 3,4-tetra(piridil) porfirazina, resulta em compostos solúveis nos mais variados solventes, inclusive água. A preparação das supermoléculas, porém, é uma tarefa bastante difícil, exigindo metodologias e condições para vencer as restrições de solubilidade e permitir a coordenação dos complexos de rutênio aos átomos de nitrogênios das piridinas do anel porfirazínico (TPyPz), como mostrado na Figura 16.

Este trabalho foi inspirado nas pesquisas anteriores com as tetrapiridilporfirinas polimetaladas com complexos de rutênio(II) bipyridinas (TRPyP) (Figura 8C). Estes compostos apresentam propriedades eletroquímicas, catalíticas e fotoquímicas interessantes, atribuídos à interação da porfirina com o complexo de rutênio. As porfirinas supermoleculares interagem fortemente com “calf thymus” DNA e promove eficientemente sua quebra fotoinduzida (“single-strand”) e formação de 8-oxo,7,8-dihidroxo-2'-deoxiguanosina.^{38,150} Também, formam filmes moleculares homogêneos e aderentes, tanto por “dip-coating”⁴¹ como pela montagem eletrostática com porfirinas aniônicas.¹¹⁶ Esta metodologia permite a montagem controlada de filmes moleculares

fotoeletroquimicamente ativos, camada por camada (“*layer by layer*”). Por outro lado, os eletrodos modificados com esses filmes nanoestruturados exibem propriedade retificadora de corrente na presença de espécies redutoras. Além disso, tais eletrodos apresentam uma alta reprodutibilidade e sensibilidade (ppb) como detector FIA (Flow Injection Analysis) para substratos relevantes como dopamina, NADH, ácido ascórbico e íons sulfito e nitrito.^{86,88,116,118}

Neste projeto os estudos foram estendidos aos complexos tetrarrutenados de zinco e cobre-porfirazina (M-TPyPzRu, $M = \text{Zn}^{2+}$ e Cu^{2+}), enfocando principalmente dois aspectos: a) o estudo das propriedades espectroscópicas, fotofísicas e eletroquímicas dos complexos MTPyPzRu em solução e b) o estudo das propriedades eletroquímicas, fotoeletroquímicas e eletrocatalíticas dos filmes moleculares; visando principalmente avaliar suas potencialidades como sensibilizador do tipo II (*energy transfer – singlet oxygen*) e na geração de novas interfaces moleculares, respectivamente.

Figura 16 - Estrutura do protótipo da nova supermolécula baseada na tetrapiridilporfirazina. (M= 2H ou metal)

CAPÍTULO 2

2 - Procedimento Experimental

2.1- Equipamentos e Procedimentos

2.1.1 - Análise Elementar e Espectrometria de massa

A análise elementar foi obtida num analisador Perkin Elmer, CHN 2000 do laboratório de análise elementar do Instituto de Química da USP(Central Analítica).

Os picos moleculares dos espectros de massa por *eletrospray* (ESI) foram obtidos num espectrometro de massa (Micromass) Q-ToF com um quadrupolo (Qq) e uma configuração ortogonal de tempo de voo de alta resolução (o-TOF). As amostras foram introduzidas usando uma seringa injetora (Harvard Apparatus, Pump 11) com bombeamento de 10 μ L/min através de um capilar de sílica-fundido não recoberto. Todas as amostras foram dissolvidas em metanol ou uma mistura de metanol e ácido fórmico. Os espectros de massa (não mostrados) ESI-MS foram adquiridos usando um capilar de voltagem ESI de 3kV e um cone de voltagem de 10 V. Esses experimentos foram realizados em colaboração com a doutoranda Daniela M. Tomazela do laboratório Thomson de espectrometria de massa do Prof. Marcos N. Eberlin do Instituto de Química da UNICAMP.

2.1.2 - Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos foram obtidos num espectrofotômetro HP8453A de varredura rápida (de 190 a 1100 nm), que possui uma matriz de diodos como detector, interfaceado com um microcomputador HP Vectra (Pentium 100 MHz) incluindo um programa para aquisição e tratamentos de dados. Utilizou-se para tais medidas, cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm, soluções de concentrações diferentes dos complexos em solventes diferentes, dependendo do experimento. A deconvolução do

espectro eletrônico de cada espécie foi obtida através de um programa baseado em funções bigaussianas desenvolvida em nosso grupo.

2.1.3 – Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas, tais como voltametrias cíclica, de onda quadrada, de varredura linear, de pulso diferencial, de disco rotatório (RDE) e cronoamperometria foram realizadas em potenciostato/galvanostato Parc/EG&G mod. 283 e programador universal Parc/EG&G mod. 270/250 com interface ao software Research Electrochemistry versão 4.30 ou, alternativamente, com um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30 da Ecochemie.

As celas eletroquímicas empregadas consistem em celas convencionais para voltametria cíclica ou voltametria de disco rotatório, contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho de carbono vítreo ou Pt, eletrodo (auxiliar) helicoidal de Pt e eletrodo de referência [Ag|AgCl / KCl 1 M] $E = 0,222 \text{ V vs EPH}$ (meio aquoso) e [Ag|Ag⁺ / AgNO₃ (CH₃CN) 0.010 M e TEAClO₄ 0,1 M] $E = 0,503 \text{ V vs EPH}$ (meio orgânico). Todos os valores de potenciais foram convertidos para EPH (eletrodo padrão de hidrogênio).

2.1.4 - Espectroscopia de Impedância

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram registradas num sistema composto por um gerador de frequências de marca EG&G mod.1025 acoplado a um potenciostato mod.283 de mesma marca, utilizando um arranjo convencional de três eletrodos, junto a um eletrodo de fio de Pt com esfera de vidro ligado à um capacitor de 10 μF em paralelo e próximo ao eletrodo de referência, para evitar ruídos e distorção na resposta do sinal induzido pelo eletrodo de referência. O espectros de impedância foram obtidos na faixa de frequência de 1 Hz a 100 KHz, e repetidos pelo menos duas vezes para assegurar a reprodutibilidade. As simulações foram

realizadas usando um programa de circuitos equivalentes 4.5.1., desenvolvido por B.A. Boukamp na Universidade de Twente.

2.1.5 - Espectroeletroquímica

As medidas de espectroeletroquímica foram registradas em um espectrofotômetro Hewlett Packard mod. 8453, na faixa de 190 a 1100 nm. No arranjo com o HP8453, utilizou-se uma cubeta de caminho ótico igual a 0,025 cm, com uma mini-rede (minigrid) de ouro como eletrodo de trabalho, e os demais eletrodos como nas condições descrita para uma cela eletroquímica convencional, citada no item 2.1.3.

2.1.6 - Medidas Fotoeletroquímicas

O espectro de fotoação e as curvas de corrente-voltagem (I-V) foram obtidas em um conjunto montado sobre bancada óptica, utilizando como fonte de luz branca uma lâmpada de Xe 150 W da Applied Photophysics e como fonte de luz monocromática, um monocromador acoplado a uma lâmpada de Xe da Oriel Spectral Luminator. Também, foi utilizado um filtro de água para minimizar o efeito térmico e lentes convergentes. A cela eletroquímica empregada consiste num arranjo convencional de três eletrodos, como descrito na voltametria cíclica, mas utilizando uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico como cela, e como eletrodo de trabalho, o vidro transparente condutor (ITO) recoberto pelo filme.

A intensidade de luz foi medida utilizando um detector Newport modelo 1830-C, com intensidades de 1 a 2 mW.cm⁻². O espectro de fotocorrente (fotoação) foi obtido pela normalização da luz monocromática incidente em relação a resposta do multímetro calibrador ou usando um eletrômetro Keithley 610C. As amostras foram sempre iluminadas através do substrato de vidro condutor (ITO ou SnO₂F) e nenhuma correção foi feita para perdas por reflexão ou transmissão.

Nos experimentos de fotocorrente com o par redox O_2/O_2^- , a solução aquosa de eletrólito (0,10 M de LiTFMS) foi borbulhada com oxigênio por 20 minutos e mantida sob essa atmosfera ao longo de todo ensaio. Com relação ao par I_2/I^- , foram utilizadas concentrações de I_2/NaI de 0,3 e 3 mM, respectivamente.

Para medidas de MAC Mode sobre mica (Ted Pella Inc) foi utilizado o microscópio PicoSPM I (Molecular Imaging) com controlador PicoScan 2100, sendo as imagens adquiridas e tratadas através do software PicoScan 5.1 .

Foram utilizados Maclevers Tipo 2 com $k \sim 2,8\text{N/m}$ e $f \sim 60\text{kHz}$ e na aquisição das imagens foi utilizado os parâmetros de *Amplitude Setpoint* entre 4,75V e 5,340V e velocidade de varredura de 1 a 3Hz com 512 pontos por linha.

A célula fotoeletroquímica ($1,0\text{ cm}^2$ de área ativa) foi montada pela transferência de 1 mL de solução aquosa de eletrólito (0,10 M de LiTFMS, 0,3 mM de I_2 e 3 mM de NaI) sob vidro de $SnO_2.F$ coberto com o par $H_2TPyPzRu/CuTSPc$. O contra-eletrodo transparente é o de Pt depositada sob o vidro condutor, que foi prensada contra o eletrodo de vidro recoberto pelo filme. Um filme de PVC foi colocado entre os dois eletrodos para evitar curto circuito, e o arranjo do tipo sanduíche foi mantido preso por grampos para evitar evaporação do eletrólito.

2.1.7 - Medidas de Luminescência

Os experimentos de fotoquímica foram realizados utilizando-se um espectrofotômetro de luminescência LS-100 da Photon Technology International Inc., acoplado a um microcomputador. Para as medidas a temperatura ambiente, introduziu-se a amostra em uma cela de quartzo de 4 faces de caminho óptico 1,00 cm. Nas medidas a baixa temperatura, utilizou-se um Dewar de quartzo com dedo frio transparente, dentro do qual introduziu-se nitrogênio líquido e um tubo de quartzo, de diâmetro aproximadamente igual a 3 mm, preenchido com a solução da amostra a ser estudada. As concentrações foram escolhidas de modo a se obter uma absorbância de aproximadamente 0,4. O solvente utilizado para preparar as soluções foi etanol absoluto,

que permite a obtenção de um vidro rígido transparente quando resfriado em nitrogênio líquido.

Para a determinação de rendimentos quânticos de emissão seguiu-se o procedimento descrito a seguir. Escolheu-se um padrão, nesse caso, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, o qual apresenta rendimento quântico de emissão $\phi = 0,042$ quando excitado em 436 nm, em água.

A partir dos dados obtidos e com o auxílio da equação 1, pode-se calcular os rendimentos quânticos desconhecidos.

$$\phi_x = \phi_s \left(\frac{I_x}{I_s} \right) \left(\frac{A_s}{A_x} \right) \quad (\text{eq. 1})$$

onde os índices s e x se referem, respectivamente, ao padrão e à espécie cujo rendimento quântico de emissão se deseja determinar;

ϕ = rendimento quântico de emissão;

A = absorvância da espécie em 436 nm;

I = intensidade de emissão da espécie, integrada sobre a faixa de comprimento de onda investigada.

As medidas de flash-photolysis foram efetuadas em um espectrômetro resolvido no tempo modelo LP900S1 da Edinburgh Analytical Instruments acoplado a um PC compatível. Esse equipamento consiste de uma fonte de laser pulsado para excitação da amostra (Continuum Surelite II-10 Laser), uma lâmpada de xenônio pulsada ou contínua, posicionada a 90° em relação à fonte de excitação, para o monitoramento da espécie formada (xP900 Xenon Lamp Pulser e Xe900 Xenon Lamp, respectivamente), um monocromador posicionado após a câmara de amostra para análise do feixe de saída (TM300), um detetor (PMT) e um osciloscópio (Textronix TDS 520B DSO). As soluções empregadas nesses experimentos foram previamente desaeradas com argônio ou nitrogênio, de modo a eliminar o oxigênio, que age como supressor de emissão.

Os valores de tempo de vida do estado excitado foram obtidos a partir da análise das curvas de absorbância *versus* tempo obtidas nesses experimentos. Com o auxílio dessas mesmas curvas, registradas na faixa de comprimento de onda de 350 nm a 800 nm, em intervalos de 10 nm, construiu-se o espectro de absorção diferencial do transiente.

O rendimento Quântico de formação de oxigênio (ϕ_{Δ}) singlete foi realizado como descrito por K.Araki.¹⁵¹

CAPÍTULO 3

3 – Síntese

3.1- Síntese dos precursores

Neste capítulo serão abordados alguns métodos de obtenção dos precursores das espécies supramoleculares, com o intuito de exemplificar o uso de outras rotas sintéticas possíveis para a formação das porfirazinas metaladas centralmente, mesmo que não venham a ser apresentados dados referentes à sua caracterização.

Os diversos métodos de preparação das metalo-ftalocininas (MPc)^{72,85,152-162} e da correspondente espécie base-livre (M=2H) são mostrados nas equações simplificadas que se seguem. Essas reações são usualmente realizadas sob condições severas, especialmente a altas temperaturas.

Os métodos anteriormente exemplificados resultam em produtos usualmente contaminados com impurezas difíceis de eliminar. Este problema pode ser contornado se utilizarmos o método proposto por Tomoda et al,^{163,164} que obteve várias metaloftalocianinas MPc (M= Ni(II), Co(II), Zn(II), Pb(II), Fe(II), Sn(II), Cd(II), Mg(II))

e Mn(II)) por aquecimento da ftalonitrila com os sais dos respectivos metais em álcool, na presença de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) ou 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN).

Baumann et al.¹⁶⁵ e Borodkin¹⁶⁶ estudaram a formação da ftalocianina base-livre (H_2Pc) com alcóxidos e sugeriram que o ânion alcóxido promovia um ataque nucleofílico no grupo ciano da ftalonitrila para formar o intermediário 1-alcóxi-3-iminoisoindolenina (II), como mostrado no esquema seguinte. A adição de acetilacetonatos dos metais formam MPc's seletivamente, sem a contaminação de H_2Pc .

Ação como receptor de prótons

Ataque nucleofílico pelo alcóóxido ao grupo ciano

3.1.1- Síntese da tetra-3,4-piridilporfirazina base-livre– H₂TPyPz

A Síntese de H₂TPyPz foi realizada baseada nos métodos de Baumann et al.⁶¹ e Borodkin. Uma mistura de 3,4-dicianopiridina (2,56g, 20 mmol) e DBN (20 mmol) em 50 cm³ de etanol foi aquecida sob refluxo. À medida que a reação procedia por um período de 20 horas, o conteúdo tornava-se um líquido viscoso de coloração azul escura. No final da reação, dissolveu-se o óleo formado, em um volume mínimo de ácido sulfúrico (50 cm³), e adicionou-se lentamente a uma solução aquosa de NaOH de volume 10 vezes maior, neutralizando o pH. É necessário adicionar o conteúdo do óleo azulado em frações diversas de solução de NaOH, devido ao aquecimento. A mistura resultante é conservada por uma noite, a fim de melhorar a precipitação do sólido azulado. O sólido foi coletado por filtração ou separado por centrifugação a 3500 rpm por 20 min, lavado com água destilada e etanol, purificado por extração contínua com etanol e acetona (Soxhlet). O rendimento foi de aproximadamente 35%. O resultado da análise elementar do composto H₂TPyPz, cuja fórmula é C₂₈H₁₄N₁₂.H₂O com *massa molecular* de 536,51g apresentou-se coerente com o esperado, % Valor Experimental (**Calculado**): C 63,4 (**62,7**) ; H 2,9 (**3,0**) ; N 30,1 (**31,3**). A análise de TOF-MS apresentou pico de fragmentação numa relação m/z⁺ 518,15 [M⁺] e 536,6 [M⁺+ H₂O], consistente com um composto de fórmula molecular C₂₈H₁₄N₁₂.

3.1.2- Síntese da Zn-tetra-3,4-piridilporfirazina - ZnTPyPz

A síntese foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Wöhrle et al.⁶¹ Um grama (7,7 mmol) de 3,4-dicianopiridina, 0,417g (1,9 mmol) de acetato de zinco monoidratado, foram dissolvidos em 100 ml de N,N-dimetilaminoetanol e a mistura deixada por 18 h à 150 °C, sob atmosfera saturada de amônia, e com borbulhamento deste gás, direto na solução reagente, durante todo o tempo de reação. Um sólido de coloração azul escura foi obtido, filtrado, lavado com acetona e tratado com DMF (20 ml) por 1 hora. Novamente filtrado, lavado com acetona e tratado em Soxhlet com acetona por 2 horas, e deixado secar por aproximadamente 12 horas a 90 °C. O

rendimento estimado foi de 75%. O resultado de análise elementar da Zn-tetra-3,4-piridilporfirazina, cuja fórmula é $C_{28}H_{12}N_{12}Zn \cdot 2H_2O$ com *massa molecular* de 617,89g, apresentou-se coerente com o esperado, % Valor Experimental (**Calculado**): C 54,5 (**54,4**) ; H 2,8 (**2,6**) ; N 26,6 (**27,2**). A análise de TOF-MS apresentou pico de fragmentação numa relação m/z^+ 581,2 [M^+], consistente com um composto de fórmula molecular $C_{28}H_{12}N_{12}Zn$.

3.1.3- Síntese da Co-tetra-3,4-piridilporfirazina- CoTPyPz

A síntese foi realizada segundo o procedimento descrito por Tomoda et alii, e adaptada para o presente caso. Foram dissolvidos em 40 ml de álcool n-butílico, 0,480g de 3,4-dicianopiridina e 0.378g de acetato de cobalto(II), na presença de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), e deixado sob refluxo por 6 horas. O sólido azul formado foi filtrado, lavado com solução de HCl 3%, água, etanol, e purificado com técnica de extração Soxhlet usando clorofórmio. O rendimento estimado foi de 60%. O resultado de análise elementar da Co-tetra-3,4-piridilporfirazina, cuja fórmula é $C_{28}H_{12}N_{12}Co \cdot 2H_2O$ com *massa molecular* de 611,45g, apresentou-se coerente com o esperado, % Valor Experimental (**Calculado**): C 55,6 (**55,0**) ; H 2,7 (**2,6**) ; N 26,7 (**27,5**). A análise de TOF-MS apresentou pico de fragmentação numa relação m/z^+ 575,2 [M^+], consistente com um composto de fórmula molecular $C_{28}H_{12}N_{12}Co$.

3.2- Síntese das M-tetra(piridil)porfirazinas polimetaladas (M= Zn e Cu) – MTPyPzRu

O complexo [*cis*-Ru(bipy) $_2$ Cl $_2$] foi sintetizado seguindo o método descrito por Sullivan.¹⁶⁷ A cobre-3,4-tetra-piridilporfirazina pode ser obtida de maneira semelhante à síntese do Co-TPyPz. Porém, foi utilizada o composto Cu-TPyPz comercializado pela Aldrich, cuja análise TOF-MS apresentou pico de fragmentação numa relação m/z^+ 580,2 [M^+], consistente com um composto de fórmula molecular $C_{28}H_{12}N_{12}Cu$.

3.2.1- Síntese do complexo tetrarrutenado da Cu-tetra(piridil)porfirazina - CuTPyPz{Ru(bipy)₂Cl}₄(TFMS)₄.

A síntese desse complexo tetrarrutenado de cobre-porfirazina segue rota sintética semelhante à sua correspondente espécie base-livre, inicialmente desenvolvida no mestrado, utilizando o trifluoroetanol como único solvente ideal para essa síntese, não coordenante e nem muito ácido.

Uma característica comum nas porfirazinas é sua baixa solubilidade em solventes convencionais como álcoois, DMF, DMSO, acetonitrila, diclorometano, acetona; dificultando dispendiosamente a sua polimetalação, e sendo uma constante a busca por novas metodologias sintéticas.

A espécie supramolecular de CuTPyPzRu foi preparada pelo refluxo de 100 mg (0,172 mmol) de CuTPyPz e 372,2 mg (ou 0,741 mmol) de [*cis*-Ru(bipy)₂Cl₂] em trifluoroetanol, por 6h sob uma atmosfera de argônio. A proporção entre os reagentes é de 1:4,3, respectivamente. Eliminou-se todo o solvente por rotoevaporação, redissolveu-se o produto em metanol e procedeu-se o refluxo por mais 3 h. Filtrou-se a mistura para reter a cobre porfirazina que não reagiu.

Novamente, foi eliminado o solvente do filtrado e este foi dissolvido num volume mínimo de DMF. O composto foi precipitado através de sua lenta adição numa solução saturada de LiCl em acetona. Procedeu-se a separação por filtração, e o sólido obtido foi lavado com acetona, eliminando-se o excesso de [*cis*-Ru(bipy)₂Cl₂]. À seguir, o sólido foi dissolvido em volume mínimo de metanol com uma quantidade suficiente de trifluorometanossulfonato de lítio (LiTFMS) para saturar a solução metanólica. Em seguida, adicionou-se lentamente água deionizada até a formação de precipitado. As impurezas solúveis em água, como o [Ru(bipy)₃]²⁺, tornavam o sobrenadante alaranjado. Procedeu-se a uma nova filtração e o sólido obtido foi lavado com pequenas porções de solução aquosa diluída de LiTFMS. O excesso do sal foi eliminado por lavagem com éter dietílico.

Além da purificação por troca de contra-íons, provocando a precipitação do composto desejado, realizaram-se ensaios cromatográficos em coluna de alumina neutra,

devidamente condicionada com diclorometano. Dissolveu-se CuTPyPz{Ru(bipy)₂Cl}₄(TFMS)₄ em volume mínimo de metanol e a amostra foi aplicada na coluna cromatográfica. Utilizou-se como eluente inicial, o diclorometano. Quando não mais ocorria a separação entre as fases, trocou-se o eluente para acetona. A polaridade do solvente foi controlada através da adição de etanol, para que a separação das frações fosse eficiente. Recolheu-se a fração correspondente ao complexo polimetalado e eliminou-se o solvente por rotoevaporação. O sólido obtido foi dissolvido em um volume mínimo de metanol e adicionou-se LiTFMS. Seguiu-se a adição de água deionizada formando precipitados. Procedeu-se uma filtração e o sólido obtido foi lavado com pequenas porções de solução aquosa diluída de LiTFMS. O excesso do sal foi eliminado por lavagem com éter dietílico. Finalmente, o sólido foi seco num dessecador à vácuo por 24 h. O rendimento foi de aproximadamente 70%. O resultado da análise elementar do composto CuTPyPz{Ru(bipy)₂Cl}₄(TFMS)₄, cuja fórmula é C₁₁₂H₇₆N₂₈Ru₄F₁₂S₄O₁₂Cl₄Cu.5H₂O com *massa molecular* de 3061,95, apresentou-se coerente com o esperado, % Valor Experimental (**Calculado**): C 43,6 (**43,9**); H 2,9 (**2,8**); N 12,9 (**12,8**). A análise de TOF-MS apresentou pico de fragmentação numa relação m/z⁺ 593,9 [M⁴⁺/4], consistente com um composto de fórmula molecular C₁₀₈H₇₆N₂₈Cl₄Ru₄Cu, sem os quatro contra-íons (CF₃SO₃¹⁻). A fragmentação secundária do TOF-MS/MS apresentou um pico numa relação m/z⁺ 448,1[M⁺], referente ao fragmento [Ru^{II}(bipy)₂Cl]⁺.

3.2.2 – Síntese do complexo tetrarrutenado da Zn-tetra(piridil)porfirazina – ZnTPyPz{Ru(bipy)₂Cl}₄(TFMS)₄.

A zinco-tetrapiridilporfirazina é uma das espécies mais insolúveis das metalo-ftalocianinas, por não serem solúveis em solventes convencionais como DMF, acetona, acetonitrila, DMSO, etanol, metanol, inclusive trifluoroetanol. Foi necessária uma modificação na estratégia de síntese. Dissolveu-se a [Ru(bipy)₂Cl₂] (349,9 mg ou 0,697 mmol) em trifluoroetanol (50 cm³) deixando sob refluxo, em atmosfera inerte de argônio.

E, sobre a solução adicionou-se lentamente a quente, uma solução concentrada de porfirazina de zinco (100 mg ou 0,162 mmol) em ácido acético glacial (60 cm³), permanecendo o refluxo por 4 hs. A proporção entre os reagentes foi de 4,3:1, respectivamente. Eliminou-se todo o solvente, redissolveu-se o produto em metanol, e procedeu-se ao refluxo por mais 3h. Filtrou-se a mistura, para reter a zinco porfirazina que não reagiu.

O processo de purificação foi feito conforme o descrito na preparação do complexo CuTPyPz{Ru(bipy)₂Cl}₄(TFMS)₄. O rendimento foi de aproximadamente 70%. O resultado de análise elementar do composto ZnTPyPz{Ru(bipy)₂Cl}₄(TFMS)₄, cuja fórmula é C₁₁₂H₇₆N₂₈Ru₄ZnF₁₂S₄O₁₂Cl₄.14H₂O com *massa molecular* igual a 3225,9, apresentou-se coerente com o esperado, .% Valor Experimental (**Calculado**): C 41,2 (**41,7**); H 3,3 (**3,3**); N 12,1 (**12,2**). A análise de TOF-MS apresentou pico de fragmentação numa relação m/z⁺ 594,4 [M⁴⁺/4], consistente com um composto de fórmula molecular C₁₀₈H₇₆N₂₈Cl₄Ru₄Zn, sem os quatro contra-íons (CF₃SO₃¹⁻). A fragmentação secundária do TOF-MS/MS apresentou um pico numa relação m/z⁺ 448,1[M⁺], referente ao fragmento [Ru^{II}(bipy)₂Cl]⁺.

CAPÍTULO 4

4 – Espectroscopia eletrônica

4.1- Espectroscopia Eletrônica da Zinco-tetra(piridil)porfirazina – ZnTPyPz

As atribuições dos espectros de absorção seguem o modelo de Gouterman para metalo-ftalocianinas de simetria D_{4h} . A identificação das posições relativas das bandas foi denominada de maneira qualitativa segundo a nomenclatura descrita por Platt. Os espectros registrados foram tirados em certas condições de concentração e pH, a fim de evitar a associação onipresente na maioria das metalo-ftalocianinas não substituídas.

O espectro eletrônico da Figura 17 correspondente a zinco porfirazina (ZnTPyPz) apresenta bandas de absorção com máximos em 280, 310, 350, 390, 615 e 676 nm. As transições (π, π^*) em 280 e 310 nm podem ser atribuídas como bandas L e N, e a banda larga em 350 a 390 nm é denominada como Soret ou B (B_2 e B_1 , respectivamente). As demais bandas são atribuídas respectivamente a componente vibrônica Q(0,1) e a banda Q(0,0). A composição de bandas na região de 600-700 nm confere a coloração azul ao composto em solução ou no estado sólido.

Figura 17 - Espectro eletrônico da ZnTPyPz de concentração $1,34 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^{-3}$, em solução de HCl diluído $1 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^{-3}$.

4.2 – Espectro Eletrônico do complexo Zinco-Tetra(piridil)porfirazina tetrarrutenada -ZnTPyPzTRu

4.2.1- Espectro Eletrônico da $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$

O espectro eletrônico das Zn-TPyPz modificada com $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ é análogo ao derivado da tetra(3,4-piridil)porfirazina base-livre tetrarrutenada $\text{H}_2\text{TPyPz}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]_4(\text{TFMS})_4$ (ou $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$), e pode ser analisado supondo-se que possui dois cromóforos independentes.

Um espectro eletrônico típico de espécies $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$, em etanol pode ser visto na figura 18. O espectro deconvoluído baseado em funções gaussianas, exibiu bandas da porfirazina em 380 (B_1), 406 (B_2 , $\log \epsilon = 4,89$), 594 ($Q_{y\ 0-1}$), 638 ($Q_{x\ 0-1}$, $\log \epsilon = 4,65$), 677 ($Q_{y\ 0-0}$) e 708 nm ($Q_{x\ 0-0}$, $\log \epsilon = 5,12$). As bandas remanescentes em 294 ($\log \epsilon = 5,32$), 344, 436 e 498 ($\log \epsilon = 4,61$) nm foram atribuídas às transições da bipy ($p\pi \rightarrow p\pi^*$) e às transições MLCT $\text{Ru}^{\text{II}}(d\pi) \rightarrow \text{bipy}(p\pi_2^*)$, $\text{Ru}^{\text{II}}(d\pi) \rightarrow \text{py}(p\pi^*)$ e $\text{Ru}^{\text{II}}(d\pi) \rightarrow \text{bipy}(p\pi_1^*)$, respectivamente. A banda em 436 nm tem sido observada em análogos de

complexos tetrarrutenados TRPyP, e atribuída à transferência de carga metal-ligante do grupo periférico de rutênio ao ligante-ponte piridina baseada em medidas de Raman ressonante.⁴² Uma atribuição similar pode ser proposta para o complexo H₂TPyPzTRu.

Figura 18– Espectro eletrônico (deconvoluido) do complexo H₂TPyPzTRu em solução de etanol, de concentração $2,6 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$.

4.2.2- Espectro Eletrônico da Zn-TPyPzTRu

O espectro uv-vis do complexo ZnTPyPz[Ru(bipy)₂Cl]₄(TFMS)₄ (ou ZnTPyPzTRu), apresenta bandas de absorção máximas em 293, 328, 364, 393, 435, 495, 580, 620 e 704 nm, em etanol (figura 19). As bandas em 293, 328 e 495 nm são características do grupo [Ru(bipy)₂Cl(TPyPz)]⁺, sendo atribuídas à transição interna $\pi \rightarrow \pi^*$ das bipyridinas, e às transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT) $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{bipy}$ ($d\pi \rightarrow p\pi_2^*$) e ($d\pi \rightarrow p\pi_1^*$), por analogia com a atribuição do espectro eletrônico da [Ru(bipy)₃]²⁺.¹⁶⁸ As demais bandas em 364, 393, 435, 620 e 704 nm correspondem respectivamente às bandas Soret (B₂ e B₁) da porfirazina, à MLCT $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{TPyPz}$ ($d\pi \rightarrow p\pi^*$), e às bandas Q(0,1) e Q(0,0) da zinco-porfirazina.

Figura 19 -Espectro eletrônico da $\text{ZnTPyPz}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]_4(\text{TFMS})_4$ de concentração $4,68 \times 10^{-6}$ M em etanol.

Observando as posições relativas entre as bandas Q da espécie polinuclear ZnTPyPzTRu e seu precursor identificadas na tabela 1, nota-se que está deslocada (de 676 para 704 nm) batocromicamente em relação ao último (ZnTPyPz). Isto pode ser um indicativo da coordenação dos grupos periféricos de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ aos nitrogênios do anel da porfirazina, por efeito de retro-doação dos orbitais $d\pi$ dos rutênios periféricos, aumentando a densidade eletrônica do anel. Assim, diminuindo a diferença de energia entre o HOMO e LUMO da porfirazina por aumentar a deslocalização eletrônica do sistema π estendido do anel porfirazínico. Este mesmo efeito será observado ao tratar-se da propriedade redox da porfirazina polimetallada.

Tabela 1: Posição das bandas de absorção ($\log \epsilon$) no espectro eletrônico das porfirazinas precursora **ZnTPyPz** em (a) HCl diluído ; (b) das porfirazinas supermoleculares **ZnTPyPz[Ru(bipy)₂Cl]₄(TFMS)₄** em etanol

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*$	MLCT ₁	MLCT ₂	MLCT ₃	Soret (B ₁ e B ₂)	Q _(0,1)	Q _(0,0)
ZnTPyPz^a	—	—	—	—	350(4,3) 390(4,5)	615(4,4)	676(4,8)
ZnTPyPzTRu^b	293(5,3)	328(4,7)	435(4,2)	495(4,5)	364(4,6) 393(4,7)	620(4,4)	704(5,0)

Nota: A banda Soret é composta por transições $\pi \rightarrow \pi^*$ denominadas de B₁ e B₂, respectivamente; MLCT₁ e MLCT₃ = transições de transferência de carga metal-ligante Ru^{II} → bipy ($d\pi \rightarrow p\pi_2^*$) e ($d\pi \rightarrow p\pi_1^*$), respectivamente; MLCT₂ = transições de transferência de carga metal-ligante Ru^{II} → TPyPz ($d\pi \rightarrow p\pi^*$)

CAPÍTULO 5

5- Comportamento Eletroquímico da Zinco-tetra(piridil)porfirazina Tetrarrutenada–ZnTPyPzTRu

No intuito de tornar mais clara a compreensão do comportamento eletroquímico da espécie metalada centralmente com zinco, serão apresentados alguns dados relativos à espécie base-livre, estudada no mestrado, que basicamente tratou da síntese e caracterização dessa espécie, como protótipo para o desenvolvimento da química supramolecular das tetra(piridil)porfirazinas.¹⁶⁹ É importante destacar o aspecto redox diferenciado das espécies, para entender o que ocorre quando fazem parte da interface eletrodo/solução, tema que será abordado nos capítulos 7 e 8. Foi utilizado a simbologia TPyPz(-2) ou Pz(-2) representando a espécie neutra da porfirazina em semelhança às ftalocianinas neutras MPc(-2), em que $M = 2H^+, Mg^{2+}, Zn^{+2}, Cu^{2+}, Fe^{2+}$ como exemplos.

5.2 – Comportamento Eletroquímico da tetra(piridil)porfirazina base-livre Tetrarrutenada–H₂TPyPzTRu

Na voltametria cíclica envolvendo o complexo H₂TPyPzTRu, observou-se quatro processos redox na faixa de potencial de -1,6 a 1,2 V, como mostrado na figura 20. Iniciando-se a 0,5V e varrendo o potencial para o lado positivo, uma onda reversível aparece a 0,94V (vs EPH). Essa onda é muito similar (por volta de 0,92 V) àquela previamente relatada^{39,46,170} em espécies de porfirinas tetrarrutenadas correlatas, e que foram descritas como sendo referentes ao par [Ru(III/II)]. Porém, conforme medidas de espectroeletroquímica realizadas em paralelo para esse complexo, observa-se um processo eletroquímico anterior e que se sobrepõe nesse potencial envolvido.

Em concordância com os voltamogramas, nenhuma mudança espectral foi observada na faixa de $-0,30$ a $0,50$ V. Quando foi aplicado a $0,9$ V as bandas de absorção características da bipyridina-rutênio em 294 e 498 nm permaneceram quase inalteradas, enquanto que a intensidade das bandas Soret e Q diminuíram consideravelmente, como mostrado na figura 21(A). Este comportamento diverge do previamente observado para a oxidação dos complexos periféricos a rutênio(III), e é mais propriamente consistente com a oxidação da porfirazina componente.¹⁷¹ Infelizmente, as espécies oxidadas de porfirazina não são suficientemente estáveis para persistirem em solução, durante sucessivas medidas de espectroeletrólise com aumento gradativo de potenciais. Com o intuito de minimizar esses problemas, as soluções de trabalho foram renovadas e o potencial foi gradualmente aumentado de $0,50$ a $1,30$ V. Dessa maneira, a oxidação do anel porfirazínico foi acelerada, e a reação de oxidação do complexo bipyridina-rutênio^{170,172} foi detectada a partir da diminuição das bandas MLCT e bipy ($\pi-\pi^*$) em 498 e 294 nm, respectivamente (Figura 21(B)). Assim, de acordo com os resultados espectroeletrólise, a onda voltamétrica a $0,94$ V é considerada, ao contrário do que se pensava inicialmente, como constituída de processos redox $\text{TPyPz}^{-2/-1}$ e Ru(III/II) , envolvendo um total de cinco elétrons.

O comportamento espectroeletrólise na região negativa, consiste de dois pares de ondas reversíveis com $E_{1/2} = -0,63$ V, $-0,99$ V, seguido de uma intensa onda irreversível de por volta de $-1,5$ V (Figura 20). As ondas em $-0,63$ e $-0,99$ V, exibem $1/5$ da intensidade da onda de porfirazina^{-2/-1} e Ru(III/II) . As medidas de espectroeletrólise podem ser vistas nas figuras 21(C)-(D). Pela aplicação de $-0,88$ V, um potencial bem depois da primeira onda de redução, as intensidades da banda Soret e Q diminuem sistematicamente (Figura 21(C)), enquanto que as transições MLCT e a bipy ($\pi-\pi^*$) em 498 e 294 nm, respectivamente, permanecem praticamente inalteradas, indicando que a onda em $-0,63$ V é devida à redução do anel porfirazínico. As bandas em 486 , 600 , 800 e 900 nm estão associadas às transições internas da porfirazina ânion radical.¹⁷³⁻¹⁷⁷ Os produtos gerados em potenciais mais negativos podem ser detectados como espécies transientes, devido à sua baixa estabilidade. A solução foi renovada após cada etapa de medidas. Desta maneira, foi possível observar que a $-1,20$ V, as bandas da porfirazina radical na faixa de $600-800$ e $300-500$ nm diminuem consideravelmente

enquanto que a banda da bipy ($p\pi-p\pi^*$) foi pouco afetada (Figura 21(D)). Estas observações são coerentes com segunda redução do anel da porfirazina,¹⁷⁵⁻¹⁷⁷ associado à onda voltamétrica em -0,99 V. Finalmente, a redução do complexo em -1,70 V, ocorre uma pronunciada diminuição da intensidade da banda da bipy ($p\pi-p\pi^*$) em 294 nm (Figura 21(D)), de acordo com a redução de ligantes bipyridínicos em complexos polipiridínicos.^{12,170,175,178-180}

Figura 20 – Voltamograma cíclico do complexo $H_2TPyPzTRu$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, perclorato de tetra-etilamônio($TEAClO_4$)= $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, velocidades de varredura de 50, 100 e 200 mV.s^{-1} .

Figura 21 - Mudanças espectroscópicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo $H_2TPyPzTRu$ ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $TEAClO_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, iniciando em 0,5 V, mostrando em (A) a oxidação inicial no centro da porfirazina em 0,9 V; (B) a sucessiva oxidação do componente do rutênio em 1,30 V; (C) a primeira redução da porfirazina em -0,88 V; (D) a segunda em -1,20 V e a redução da bipyridina em -1,7 V.

5.2.1 - Voltametria Cíclica da $ZnTPyPzTRu$

Na voltametria cíclica do complexo $ZnTPyPzTRu$, observou-se quatro processos redox de maneira similar ao que ocorre com a base-livre, na faixa de potencial de -1,6 a 1,2V, como mostrada na figura 22. Iniciando-se a 0,5V e varrendo o potencial para o lado positivo, uma onda reversível aparece a 0,98V (vs EPH), sendo referente ao par $[Ru(III/II)]$. Porém, através da espectroeletrólise desse complexo, notaremos que *não se observa* a oxidação antecedente do anel envolvida nesta região de potencial positivo, como ocorre no caso da $H_2TPyPzTRu$. Veremos que este processo envolverá apenas a oxidação dos complexos de rutênio, acompanhada da presença de associação em solução,

característico nas espécies metaladas MTPyPzTRu. Em geral, as atribuições seguem o que foi visto para o complexo $H_2TPyPzTRu$.

Na região de potencial negativo, observou-se a existência de dois pares de ondas quase-reversíveis em $-0,21V$ e $-0,60 V$ ($I_{pa} \cong I_{pc}$, $I_p \propto v^{1/2}$), e um pico catódico a aproximadamente $-1,37 V$. Pode-se atribuir aos dois pares de ondas, à primeira e à segunda reduções do anel porfirazínico, e ao último, à redução da bipyridina.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos do complexo $ZnTPyPzTRu$ ($1,53 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, perclorato de tetraetilamônio($TEAClO_4$)= $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, velocidades de varredura de 20, 50, 100 e 200 mV.s^{-1} .

Nos voltamogramas de pulso diferencial (DPV) da figura 23, calculando-se a relação de integral de área entre os picos de potenciais com $E_{1/2} = 0,98 V$ e $-0,21$, obtém-se um valor de aproximadamente quatro vezes entre si (picos A e B). Podemos supor que em potenciais positivos, o processo deve envolver quatro elétrons na oxidação dos íons rutênio(II), enquanto que em potenciais negativos são monoeletrônicos, como esperado para a reduções do anel porfirazínico nas ondas B e C do DPV da figura 23.

Figura 23 – Voltametria cíclica (linha cheia) e de pulso diferencial (em negrito e tracejado) de uma solução $1,53 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo $\text{ZnTPyPz}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]_4(\text{TFMS})_4$ em DMF. utilizando como eletrólito suporte TEAClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, varredura em sentido anódico do DPV, velocidade de varredura de 20 mV/s .

Um aspecto bastante interessante da interação eletrônica significativa entre os sítios periféricos de rutênio e o anel da porfirazina, é observado no deslocamento do potencial redox dos complexos de rutênio para valores mais positivos do que esse ligante livre em solução ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$, $0,54 \text{ V vs. EPH}$), e também nota-se um deslocamento de potenciais relativos ao anel da porfirazina (ZnTPyPzTRu , $-0,21 \text{ V vs. EPH}$) para valores mais negativos do que as das metiladas, N,N',N'',N''' -tetrametiltetra(piridil)porfirazina (ZnTmTPyPz , primeira redução a $0,05 \text{ V vs EPH}$)¹⁸¹. A coordenação da piridina do anel da porfirazina (caráter ácido de Lewis mais forte), um ligante mais π -receptor do que o cloreto, promove a estabilização do orbital $d\pi$ do metal do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]$, dificultando a sua oxidação,¹⁶⁸ levando a um potencial de oxidação do íon rutênio(II) para um valor mais positivo. Este cromóforo, por sua vez, aumenta a densidade eletrônica do anel por retro-doação, dificultando a redução do anel,

ou por outro lado, facilitando sua oxidação. Isto é consistente com o que foi observado para a espécie supramolecular da base-livre $H_2TPyPzTRu$ (ver tabela 2).

Tabela 2: Potenciais redox da porfirazina precursora H_2TPyPz base-livre e as supermoléculas $MTPyPTRu$ ($M = 2H$ e Zn), em (a) TFE e (b) DMF (V vs EPH), obtidos por voltametria cíclica; (c) e por espectroeletroquímica; (d) dados da referência da dissertação de mestrado.¹⁶¹

Composto	$Ru^{III/II}$	$Pz^{-1/2}$	$Pz^{-2/3}$	$Pz^{-3/4}$	$bipy^{0/-1}$
$H_2TPyPz^{a,c}$	—	1,50 V ^d	-0,15 V ^d	-0,40 V ^d	—
$H_2TPyPzTRu^b$	0,94 V	~0,80V ^c	-0,63 V	-0,99 V	-1,5 V
$ZnTPyPzTRu^b$	0,98 V	—	-0,21 V	-0,60 V	-1,37 V

5.2.2 – Espectroeletroquímica da $ZnTPyPzTRu$

A espectroeletroquímica na região mostrada na figura 24 exibiu, de 0,5 a 1,15 V, o decréscimo da intensidade das bandas de absorção dos rutênios periféricos em 295 e 496 nm, concomitantemente com a diminuição das bandas Soret e Q em 378 e 714 nm, e o surgimento de uma banda intensa em 688 nm. Essas mudanças espectrais são consistentes com a oxidação dos íons $Ru(II)/Ru(III)$, como foi visto anteriormente para o complexo base-livre. Paralelamente, a diminuição da banda Soret e o aparecimento e intensificação da banda Q em 688 nm, são características comuns nas espécies de metaloporfirazinas polimetalladas. Isto é um indicativo da coordenação do metal central por uma molécula de água, e/ou a repulsão entre as espécies oxidadas com o aumento da carga global. Este fato está de acordo com o modelo de acoplamento exciton citado na parte introdutória da tese, onde provavelmente os dipolos de transição são de anéis não cofaciais, mas apresentam-se deslocados em planos paralelos.

Outro aspecto a se notar é que no processo de oxidação não aparece uma banda intensa e larga na região de 800-1000 nm, característica de uma porfirazina cátion radical. Isso indica que a varredura de potencial nessa região, em sentido positivo, a oxidação que ocorre no rutênio, afeta somente o fenômeno de associação- π em solução, e não há um envolvimento com um processo redox anterior do anel da porfirazina, como constatado para a espécie supramolecular da base-livre, $H_2TPyPzTRu$.

Figura 24 - Mudanças espectroscópicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo ZnTPyPzTRu ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $\text{TEAClO}_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, de 0,5 V a 1,15 V, mostrando a oxidação do componente de rutênio e o fenômeno de dissociação- π do dímero.

Na região negativa (ver figura 25, no destaque), ao se variar o potencial de 0,50 a -0,45 V, a banda interna $\pi \rightarrow \pi^*$ da bipyridina do ligante $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^{1+}$ em 295 nm manteve-se inalterada, enquanto que as bandas características da porfirazina (375 e 714 nm) se tornaram menos intensas, com o surgimento de novas bandas características do ânion radical $[\text{Pz}(-3)]$ em 468, 546, 800-1000 nm. Essas bandas são caracterizadas como transições referentes ao envelope de Bandas B_1/B_2 (300-500 nm), $p\pi^* \rightarrow p\pi^*$ (500-700 nm),

e Q (700-1000 nm). Essa atribuição é relativa ao processo da primeira redução do anel porfirazínico.¹⁷³⁻¹⁷⁵

Figura 25 - Mudanças espectroscópicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo ZnTPyPzTRu ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $\text{TEAClO}_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, de 0,50 V a -0,45 V mostrando a formação da porfirazina ânion radical .

Na figura 26, essas novas bandas referentes ao ânion radical diminuem de intensidade quando o complexo foi reduzido ao aplicar-se potenciais variando de -0,50 a -0,80 V. Paralelamente, aparecem outras bandas em 573, 701 e 925 nm, decorrente da formação da porfirazina diânion radical [Pz (-4)]. Esse processo foi atribuído à segunda redução do anel porfirazínico, não à redução das bipyridinas, pois suas transições internas $\pi \rightarrow \pi^*$ mantiveram-se inalteradas.

Figura 26 - Mudanças espectroscópicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo ZnTPyPzTRu ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $\text{TEAClO}_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, de $-0,50 \text{ V}$ e $-0,80 \text{ V}$ mostrando a formação da porfirazina diânion radical e o desaparecimento da monoânion.

Na última etapa de redução do complexo ZnTPyPzTRu, na faixa de potencial aplicado de $-0,80$ e $-1,375 \text{ V}$, observou-se uma diminuição significativa da intensidade da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ das bipyridinas em 295 nm . Concomitantemente, ocorreu o aparecimento de novas bandas em 368 , $500\text{-}650$ e 890 nm , referentes à formação da ânion bipyridina radical $[(\text{bipy})^{-1}]$. A esse processo foi atribuído a redução das bipyridinas do complexos periféricos de rutênio(II), visto no voltamograma em destaque na figura 27.

Figura 27 - Mudanças espectroscópicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo ZnTPyPzTRu ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $\text{TEAClO}_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, de -0,80 V e -1,375 V mostrando a formação da biperidina ânion radical.

CAPÍTULO 6

6 – Propriedades Fotofísicas e Fotoquímicas do complexo $ZnTPyPzTRu$ em comparação com a $H_2TPyPzTRu$

6.1- Aspectos fotofísicos e fotoquímicos da $H_2TPyPzTRu$

Com o intuito de investigar o efeito do acoplamento eletrônico entre o núcleo central e os grupos periféricos, sobre as propriedades das porfirinas supramoleculares, foram investigadas as propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e fotofísicas da tetra(3,4-piridil)porfirazina coordenada a quatro grupos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$, $H_2TPyPzTRu$ (figura 16). Nesse macrociclo,^{47,182-184} os grupos piridil são parte integrante do anel porfirazínico, formando um sistema π estendido. Assim, o acoplamento eletrônico entre os complexos de rutênio periféricos e o anel deve ser bem superior ao encontrado nas porfirinas polirutenadas, $M-TRPyP$. Neste capítulo, vamos explorar o aspectos fotofísicos e fotoquímicos dessas espécies supramoleculares derivadas da porfirazina de zinco e base-livre.

Inicialmente, são mostrados (figura 28) o espectro de absorção, bem como os espectros de emissão e de excitação do complexo $H_2TPyPzTRu$, em etanol a 298 K.

O espectro de absorção é similar à soma dos espectros dos dois componentes isolados. As bandas características da porfirazina foram observadas em 380 (B_1), 406 (B_2), 594 ($Q_{y\ 1-0}$), 638 ($Q_{x\ 1-0}$), 677 ($Q_{y\ 0-0}$) e 708 nm ($Q_{x\ 0-0}$). As demais bandas, em 294, 344, 436 e 498 nm foram atribuídas, respectivamente, às transições $bipy(p\pi \rightarrow p\pi^*)$, $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow bipy(p\pi_2^*)$, $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow py(p\pi^*)$ e $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow bipy(p\pi_1^*)$. Provavelmente, a transição de transferência de carga $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow py(p\pi^*)$ deve provocar a injeção de um elétron diretamente no anel da porfirazina, facilitando os processos de transferência de elétrons ou de energia pelo mecanismo de Dexter.^{7,185} Uma transferência de carga similar foi observada no $Zn-TRPyP$.¹⁷⁰

No espectro de fluorescência foi observada uma única banda de emissão, em 720 nm (rendimento quântico de fluorescência, $\phi_f = 6 \times 10^{-5}$), tanto a 298K quanto a 77K (figuras 28 e 29), consistente com um estado emissor localizado na porfirazina, pois, qualquer que seja a banda de excitação da supermolécula, todas elas decaem para esse estado. Por outro lado, o espectro de excitação (detalhe da figura 29) reproduz o espectro eletrônico em todas as regiões, inclusive nas bandas MLCT's dos complexos de rutênio periféricos, evidenciando um eficiente processo de transferência de energia (*efeito antena*), decorrente do maior grau de acoplamento eletrônico entre os sítios periféricos e central. Além disso, observa-se uma maior contribuição das bandas MLCT's (450 a 550 nm) no espectro de excitação, devido a menor contribuição dos processos de relaxação térmica em vidro de etanol, à 77 K (figura 29).

A banda Q correspondente ao estado emissor da porfirazina supramolecular, encontra-se deslocada cerca de 40 nm da banda de emissão da porfirazina base-livre precursora, H₂TPyPz. Mas esta banda, no precursor, não pode ser facilmente observada devido à sua forte tendência de se associar,⁴⁷ mesmo em concentrações muito baixas. Logo, a energia do estado singlete S₁ do H₂TPyPzTRu está um pouco abaixo do estado tripleto MLCT do complexo de [Ru(bipy)₂Cl(py)]⁺, pois este emite¹⁶⁸ em 660 nm em vidro de metanol/etanol. Dada a disposição favorável dos níveis de energia, espera-se que ocorra a transferência de energia dos complexos periféricos para a porfirazina. De fato, o espectro de excitação (figuras 28 e 29) reproduz perfeitamente o espectro de absorção na região da banda MLCT dos complexos periféricos de rutênio (~500 nm).

Figura 28 - Espectros de absorção, emissão e excitação de uma solução $5,1 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo base-livre $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$, em etanol a 298 K.

Figura 29 - Espectros de emissão excitando-se nas várias transições na região do uv-visível, e espectro de excitação correspondente (no detalhe), repare na intensificação da banda larga das MLCT's intensificadas, mostrando o efeito antena, de uma solução $5,1 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo base-livre $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$, em etanol a 77 K..

A diferença de energia entre o estado doador (grupos periféricos) e o receptor (porfirazina), contudo, é cerca de 1260 cm^{-1} , e se encontra dentro da faixa das energias vibracionais. Por isso, foi realizado um estudo explorando o efeito de solvente nos grupos periféricos para se tentar inverter a posição relativa dos níveis. Assim, em solução de DMF, foi observado um decaimento de 50 vezes na eficiência de emissão da supermolécula (figura 30). Essa diminuição drástica no rendimento quântico de emissão em função do solvente não pode ser explicada somente por efeitos de solvente, já que em água observa-se o fenômeno de agregação das espécies, atribuída pelo alargamento de todas as bandas do espectro da figura 31. Porém, considerando o DMF como um grupo aceptor de elétrons que interage com o ligante cloro do grupo periférico, seu efeito de remoção eletrônica é menor que a do solvente etanol (*acceptor number* maior). Assim, estabiliza menos os níveis d_{π} do metal, gerando um deslocamento para o vermelho das bandas MLCT do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]$, como mostrado na figura 31. Isto, é consistente com a supressão da fluorescência por transferência de energia, devido a proximidade do estado excitado tripleto dos complexos de rutênio com o estado S_1 da porfirazina. Desta forma, foi construído (figura 32) um diagrama de Jablonski qualitativo, com as principais transições na região do uv-visível, onde as duplas setas indicam estados excitados que podem inverter a sua posição relativa, o que explica a supressão da fluorescência pelo mecanismo de Dexter, referente a estados com diferentes multiplicidades de spin.

Figura 30 – Espectros de emissão da espécie $H_2TPyPzTRu$ em DMF e etanol, à temperatura ambiente, mostrando a supressão da fluorescência com a mudança de solvente.

Figura 31 – Espectros eletrônicos da espécie $H_2TPyPzTRu$ ($3,9 \mu M$) em etanol, DMF e água, mostrando efeito de solvente e de associação nessa supermolécula.

Figura 32 - Diagrama Qualitativo de Jablonski dos estados excitados singletes e tripletes da espécie $H_2TPyPzTRu$, onde as setas tracejadas correspondem a conversões intersistemas, as setas cheias a decaimentos radiativos, as setas em zigue-zague a decaimentos não-radiativos (conversão interna), e finalmente as duplas setas mostram a proximidade desses estados envolvidos (quase termicamente equilibrados), que podem sofrer inversão na ordem relativa de energia, suprimindo o estado emissor Q (singlete).

Baseado nas medidas de *flash-photolysis*, foi possível caracterizar o estado excitado (triplete) de mais baixa energia do complexo $H_2TPyPzTRu$ a partir do espectro de absorção diferencial (soma), como mostrado na figura 33. Os decaimentos das bandas na região de 350-420 (Soret) e de 605-750 nm (Q), são consistentes com o estado triplete T_1 da porfirazina,^{74,133,154,186} com um perfil semelhante à porfirazina reduzida na forma de radical, mostrada na espectroeletróquímica na região correspondente a primeira redução do anel porfirazínico (figura 21C).

Figura 33 - Espectros de absorção, Δ Absorção e diferencial (soma) de uma solução 2,6 μ M do complexo $H_2TPyPzTRu$ em acetonitrila, caracterizando o estado T_1 da porfirazina.

Apesar do estado singlete da porfirazina ser insensível à presença de O_2 dissolvido, o tempo de vida do estado tripleto ($\tau_T = 5,9 \mu s$) diminui significativamente na presença dessa molécula (figura 34). Isso é indicativo que está atuando como supressor desse estado. Além disso, os estudos realizados, acompanhando-se o decaimento da fosforescência do oxigênio singlete, sugerem que a supressão ocorre pelo mecanismo de transferência de energia para o O_2 .

A constante de supressão da espécie no estado excitado pelo oxigênio pôde ser determinado pela equação de Stern-Volmer,

$$1/\tau - 1/\tau_0 = k_{sup} [O_2] \quad (\text{eq. 2})$$

onde, k_{sup} = constante da velocidade de supressão, τ_0 = tempo de vida na ausência do supressor e τ = tempo de vida na presença de supressor. O valor de k_{sup} foi obtido do coeficiente angular do gráfico ($1/\tau - 1/\tau_0$) em função de $[O_2]$ da supermolécula. Desta maneira, foi obtida uma constante de velocidade de supressão de primeira ordem de $1,9 \times 10^9 \text{ mol.dm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Este resultado é similar ao encontrado na formação de oxigênio singlete

pela tetrafenilporfirina (TPP), um típico sensibilizador para o processo de transferência de energia.³⁷

Figura 34 - Gráficos cinéticos ilustrando o decaimento do estado triplete da da $H_2TPyPzTRu$, e comportamento de supressão de primeira ordem em função da concentração do oxigênio molecular, em solução de acetonitrila, $T=298 \text{ K}$.

O perfil de decaimento da luminescência monitorado a 1270 nm, depois do laser pulsado de excitação (figura 35) da espécie supramolecular na presença de oxigênio, leva a um tempo de vida de 82 μs (oxigênio singlete) em acetonitrila. Este resultado é análogo ao obtido utilizando a TPP como padrão, confirmando que a supressão do estado T_1 da porfirazina pelo oxigênio molecular procede via mecanismo de transferência de energia e envolve a formação de $^1\text{O}_2$. Logo, a supermolécula $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$ apresenta grande potencialidade como sensibilizador em terapia fotodinâmica (TFD), pois além de sensibilizar a produção de oxigênio singlete apresenta forte absorção na região de 708 nm, exatamente na faixa espectral em que os tecidos são transparentes à radiação.^{144,187}

Figura 35 - Decaimento da luminescência monitorado a 1270 nm, característico de espécies $^1\text{O}_2$ geradas por flash-photolysis da $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$ ($2,0 \mu\text{mol. dm}^{-3}$) em solução de acetonitrila saturada com oxigênio.

6.2- Aspectos fotofísicos e fotoquímicos da ZnTPyPzTRu

As ftalocianinas, principalmente as de zinco e alumínio, tem sido bastante investigadas por sua importância em TFD.^{123,126,127,130,131,135,138,188} Este interesse pode ser atribuído principalmente a sua elevada absortividade molar na janela fototerapêutica e a sua estabilidade fotoquímica. Todavia, sua baixa eficiência para este fim está em parte relacionada à forte agregação.

Quando coordenadas a quatro complexos de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ à tetrapiridilporfirazina base livre e zinco derivada, os complexos resultantes ($\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$ e ZnTPyPzTRu (figura 16), respectivamente) passam a apresentar, por exemplo, um eficiente efeito antena. Ou seja, a transferência de energia (TE) da periferia para o anel central, semelhante ao observado para as *meso*-fenil(4-piridil)porfirinas supramoleculares (TPyPRu), porém à temperatura ambiente. Esta diferença ocorre, em virtude dos grupos ponte piridina estarem ligados à posição beta dos pirróis, proporcionando um maior recobrimento entre os níveis eletrônicos dos cromóforos. Além disso, a presença destes complexos periféricos aumenta a solubilidade do anel porfirazínico tanto em solventes apolares como em água. Todavia, o espectro eletrônico (absortividade molar) em acetonitrila da ZnTPyPzTRu (figura 36) é menos intenso que o da base livre, sugerindo que a primeira possua um grau de agregação maior que a segunda. Isto pode ser comprovado pelo perfil da banda Q, na região de 560 a 800 nm, que apresenta-se menos definido e com a base mais alargada. Além disso, somente a $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$ apresentou fluorescência em etanol, à temperatura ambiente e a 77 K.

Uma agregação ainda mais forte pode ser observada em uma solução aquosa recém preparada da $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$ (figura 37). Todavia, um estreitamento e aumento linear da absorbância em 717 nm da banda Q pode ser observado em função do tempo. Neste caso, o processo de desagregação é bastante lento a 25°C, levando cerca de 10 horas para não ser mais observada variação na absorbância. O espectro eletrônico em solução aquosa da zinco derivada não apresenta variação em função do tempo, indicando novamente que esta possui uma maior força de associação. O perfil de banda estreita é

característico de espécies monoméricas ou menos associadas em solução, e as bandas largas com componentes deslocadas para o azul são típicas de um arranjo cofacial de acordo com o modelo excitônico.

Figura 36 - Absortividade molar das H₂TPyPzTRu e ZnTPyPzTRu (a esquerda) e emissão da base livre (direita) de uma solução de acetonitrila desaerada.

Figura 37 - Evolução do espectros de eletrônicos (externo) e da absorbância em 717 nm (interno) em função do tempo de uma solução aquosa de $H_2TPyPzTRu$.

Diferentemente da base livre a $ZnTPyPzTRu$ só mostrou sinais de desagregação quando foram adicionadas alíquotas (1 μL) de uma solução aquosa de SDS 30 mM (figura 38) contendo mesma concentração de $ZnTPyPzTRu$ (10,0 μM). Neste caso, pode-se perceber (figura 38A) inicialmente uma diminuição da absorbância e um alargamento na banda Q em 700 nm, que é consistente com a precipitação do sensibilizador em virtude da neutralização das cargas, similar ao que ocorre com o azul de metileno.¹⁸⁹ De fato, nessa etapa pode-se observar pequenos flocos verdes na solução. Quando a concentração é superior a 6,6 mM (figura 38B) de SDS inicia-se a solubilização destes flocos que é acompanhado pelo aumento de intensidade e estreitamento das bandas, principalmente a Q. Nesta faixa de concentração também é possível observa a fluorescência (figura 39).

Figura 38 - Variação do espectro de eletrônico de uma solução aquosa de $10,0 \mu\text{M}$ (constante) de ZnTPyPzTRu em função da concentração de SDS (de 0 a $0,13 \text{ mM}$ (A) e de $6,6$ a $13,12 \text{ mM}$ (B)).

Figura 39 - Espectros de fluorescência de uma solução aquosa $9,7 \mu\text{M}$ (constante) da ZnTPyPzTRu com [SDS] variando de $5,7$ a $12,14 \text{ mM}$.

O mesmo comportamento pode ser observado para a base livre (figura 40A e 40B). Todavia, é interessante perceber que para precipitar a $H_2TPyPzTRu$ é necessário praticamente o dobro da concentração de SDS que a usada para a $ZnTPyPzTRu$. Por outro lado, na solubilização do precipitado é necessária somente a metade do SDS utilizado na zinco derivado. Este comportamento corrobora os resultados anteriores e mostra que a $ZnTPyPzTRu$ possui uma força de associação bem superior à da base livre e que deve provavelmente apresentar agregados de maior ordem também.

Figura 40 - Variação do espectro de eletrônico de uma solução aquosa de $8,1 \mu M$ (constante) de $H_2TPyPzTRu$ em função da concentração de SDS (de 0 a $0,23 \text{ mM}$ (A) e de $3,3$ a $31,5 \text{ mM}$ (B)).

Os estudos de formação de 1O_2 em meio micelar (SDS) ou em vesículas, ainda não foram iniciados, todavia um experimento medindo o ϕ_Δ (rendimento quântico de formação de oxigênio singlete) em acetonitrila (tabela 3) mostrou que estas espécies têm eficiência bastante inferior ao padrão azul de metileno (MB) quando a excitação é realizada em 532 nm (tabela 3). Todavia, quando a excitação foi realizada em 583 nm houve um aumento significativo tanto para a base livre como para a $ZnTPyPzTRu$. A

explicação mais coerente neste caso, apesar do fator agregação, parece estar associada a uma TE dos complexos periféricos para o anel central. De fato, em 532 nm a banda (composta nesta região) pode ser atribuída predominantemente a uma transferência de carga metal-ligante (MLCT), centrada nos complexos de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, de modo que a contribuição do anel porfirazínico é desprezível. Por outro lado, em 583 nm a situação é a oposta. Provavelmente, devido a excitação direta do cromóforo central, ao contrário do que ocorre se excitarmos em 532 nm, em que a excitação dos cromóforos periféricos leva à supressão do estado S_1 da porfirazina, e conseqüentemente ao estado T_1 . Esta supressão da fluorescência é semelhante ao que ocorre com a espécie base-livre $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$ em DMF, como mostrado no diagrama de Jablonski da figura 32, um decaimento não-radiativo favorecido pelo posicionamento relativo entre os estados de diferentes multiplicidades de spin.

Tab. 3: Rendimento quântico de formação de $^1\text{O}_2$ (ϕ_Δ) em solução de acetonitrila, medido pelo monitoramento da sua fosforescência em 1270 nm, com excitação em 532 e 583 nm e utilizando como padrão azul de metileno (MB).

Composto	ϕ_Δ (532 nm)	ϕ_Δ (583 nm)
MB	0,500	0,500
$\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$	0,270	0,450
ZnTPyPzTRu	0,025	0,050

Os resultados apresentados nesta sessão mostraram que as propriedades fotofísicas destas duas espécies estão “mascaradas” pela forte agregação, e que a utilização de vesículas¹⁸⁹⁻¹⁹⁴ parece ser adequada para contornar esse problema. A agregação ou dimerização em solução aquosa encurta o tempo de vida do estado tripleto da espécie excitada e diminui o rendimento quântico de formação do oxigênio singleto pela dissipação de energia através da conversão interna para o estado fundamental da espécie. A desagregação dessas espécies para a forma monomérica fotoativa pode ser obtida pela adição de detergentes emulsificantes, ou emulsões lipídicas. Tais moléculas são importantes, pois podem ser utilizadas como veículos transportadores desses pigmentos (sensibilizadores) até/ou através da membrana celular, de modo a atingir a célula alvo.

CAPÍTULO 7

7 – Fotoeletroquímica dos filmes finos formados pelo complexo $H_2TPyPzTRu$ e pelo par iônico $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$

Este capítulo compreende o estudo da formação do par-iônico em solução e em filmes formados sobre a superfície de eletrodos. O termo par-iônico, dependendo do ponto de vista, é apropriado, se focalizado sob a ótica de uma interação específica entre espécies de cargas opostas, obviamente não pode ser ignorada a interação π estendida (interação hidrofóbica inter-anel), necessária para a formação de uma estrutura supramolecular de macrociclos empilhados cofaciais. Tal empilhamento (*stacking*) será um dos fatores a influenciar a condutividade dos filmes, como será observado nos parágrafos subsequentes.

7.1 – Formação do par iônico em solução

O fenômeno de agregação das ftalocianinas em meio aquoso ou polar é bastante conhecido, podendo haver formação de dímeros, trímeros e oligômeros de maior ordem de agregação, entre espécies diferentes, catiônicas e aniônicas, presentes em solução. Podemos citar como exemplos, os dímeros cofaciais de ftalocianinas com éteres coroa substituintes, cuja dimerização é induzida por adição de cátions tipo Na^+ , Cs^+ e Rb^{2+} . Outro exemplo, é a formação de pares iônicos entre porfirinas, ftalocianinas ou compostos correlatos como as porfirazinas, iônicas. Neste último tipo de agregação, a força de interação eletrostática entre as espécies de cargas opostas é a principal causa da formação de dímeros. Observou-se na espectroscopia eletrônica das porfirinas e correlatos, um deslocamento hipsocrômico das bandas Soret nas porfirinas ou da banda Q

nas ftalocianinas e porfirazinas,^{67,135,195} devido ao acoplamento exciton^{75,196} e uma forte interação $\pi \rightarrow \pi^*$ intermacrociclo (anel planar conjugado).

Com o intuito de explorar estas propriedades descritas para porfirazinas, procuramos fazer uma titulação espectrofotométrica de 5mL de uma solução inicial 2 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ do complexo $[\text{H}_2\text{TPyPz}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$, com a adição consecutiva de alíquotas de 5 μL de uma solução 130 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ da 4,4',4'',4'''-tetrasulfonato ftalocianina de cobre, CuTSPc, em DMSO. Utilizou-se concentrações na faixa de 10^{-4} a $10^{-6}\text{mol}/\text{dm}^3$ e como solvente o DMSO, para minimizar o efeito de auto-associação entre espécies iguais.

Analisando os espectros da figura 41A, podemos notar que adição progressiva de alíquotas da CuTSPc sobre o complexo $[\text{H}_2\text{TPyPz}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$ inicialmente presente em solução, provoca o hipocromismo da banda Q em 716 nm correspondente a espécie tetrarrutenada,⁴⁸ reduzindo a absorbância a um valor 50 % do inicial, no ponto de equivalência, em consequência da formação do par iônico em solução. Além disso, ocorre o aparecimento de bandas em 676 a 650 nm. Estas últimas podem ser atribuídas a banda Q da CuTSPc. Tal banda Q em 650 nm é deslocada hipsocromicamente para 610 nm, devido a formação de uma espécie dimérica, o par-iônico entre as espécies catiônicas e aniônicas. Este fenômeno é regido pela forte interação π entre os anéis conjugados das espécies, e o consequente desdobramento dos níveis eletrônicos, devido a associação molecular por empilhamento ou “stacking”.

O destaque da figura 41B, monitorando a banda em 716 nm, corresponde a um gráfico de absorbância vs n_2/n_1 (onde $n_1 = n^\circ$ de mols de $[\text{H}_2\text{TPyPz}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$ e $n_2 = n^\circ$ de mols de CuPcTS). A intersecção entre as linhas na região de baixa e alta concentração de CuTSPc (relação de n_2/n_1) indica a formação de um par-iônico de estequiometria 1:1. Este resultado é um forte indício de que a associação molecular ocorre entre as espécies de cargas elétricas opostas, favorecendo um empilhamento alternado.

Figura 41 - (A) Estruturas das espécies $H_2TPyPzTRu$ e $CuTSPc$; (B) Espectros eletrônicos da titulação do complexo $H_2TPyPz[Ru^{II}(bipy)_2Cl]_4(TFMS)_4$, concentração $2 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, com a adição de alíquotas de $5 \mu\text{L}$ de uma solução $130 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ de ftalocianina tetrasulfonada de cobre; (C) em destaque o gráfico está indicando a formação de um par iônico 1:1.

7.2 - Espectros eletrônicos do filme formado pelo par iônico “camada por camada”

O filme foi obtido sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo ou ITO mergulhando-o, primeiramente em uma solução metanólica de porfirazina ($1 \times 10^{-4} \text{ mol. dm}^{-3}$), e deixando-se o solvente evaporar ao ar. Posteriormente, o eletrodo foi imerso numa solução aquosa de ftalocianina de cobre tetrasulfonada ($CuTSPc$) de igual concentração contendo 1 mol. dm^{-3} de $LiTFMS$, por um minuto. O excesso de $TFMS$ é

necessário para prevenir a dissolução do $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$ inicialmente depositado. O eletrodo foi lavado com água deionizada para remover qualquer excesso de CuTSPc , sendo a água eliminada com o auxílio de um secador. As demais bicamadas foram montadas seguindo o mesmo procedimento. Foi observado que utilizando o método descrito, obtém-se filmes mais estáveis (menos solúveis) em soluções aquosas, do que se estivesse presente somente a porfirazina supramolecular.

O filme fino do par-iônico sobre ITO exibe uma coloração verde-azulada e é muito aderente; nenhum dano aparente é observado num teste simples de descascar, utilizando-se de uma fita adesiva do tipo “*Scotch tape*”.

A espécie catiônica da porfirazina, apresenta suas bandas características em 298, 407, 498 e 724 nm. As bandas em 298 e 498 nm, correspondem ao cromóforo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{TPyPz})]^+$, ou seja, a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das bipyridinas e a transferência de carga (MLCT) $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{bipy}$. As demais bandas largas em 407 e 724 nm, correspondem respectivamente a banda Soret e Q da porfirazina. O deslocamento batocrômico de 723 a 701 nm observado e a diminuição de intensidade no espectro, indica a formação do par iônico, explicado pelo acoplamento exciton comum em agregados de ftalocianinas (O espectro não foi mostrado).

Os espectros sucessivos da figura 42, mostram o crescimento das bicamadas do filme que pode ser acompanhado pelo aumento linear da absorbância das bandas da porfirazina ou as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ do complexo de rutênio a 298 nm, conforme esperado para um crescimento progressivo do filme sobre o ITO.

Figura 42 - A construção de um filme $H_2TPyPz/CuTSPc$ sobre ITO acompanhado por espectroscopia uv-vis. Detalhe: absorbância a 298 nm versus o número de bicamadas.

Esses filmes são similares àqueles previamente obtidos com a μ -meso-tetra(4-piridil)porfirina{tetrakis-cloro(bis-bipiridina)rutênio(II)} e meso-tetrasulfonatofenilporfirina.¹¹⁴ Porém, um aspecto contrastante é que os espectros eletrônicos dos componentes $H_2TPyPzTRu$ e $CuTSPc$ são fortemente afetados, o que pode ser inferido do observado hipocromismo e alargamento das bandas Q (figura 42). Esses resultados sugerem a ocorrência de uma interação π estendida, através do par-iônico $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$. Realmente, cálculos de mecânica molecular (método MM^+ , hyperchem 4.5) foram realizados (Figura 43), sugerindo que suas estruturas e distribuição de cargas combinam perfeitamente, resultando num processo de reconhecimento molecular. Estes resultados corroboram o empilhamento, e consequente formação de uma estrutura colunar altamente conjugada, por meio da interação π entre os anéis da porfirazina/ftalocianina.

Figura 43 -- Estrutura resultante da associação de TPyPzTRu e TSPc formando um par-iônico.

7.3 – Comportamento Eletroquímico dos Filmes

A partir da integração da área sob o pico anódico ou catódico do par redox $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ ($E_{1/2} = 0,95 \text{ V}$), presente nos voltamogramas dos eletrodos de carbono vítreo (GC) modificados com as espécies supramoleculares, obtém-se a concentração superficial do material eletroativo Γ a partir da relação: $\Gamma = \frac{Q}{nFA}$, onde n é o número de elétrons envolvidos, F a constante de Faraday, A a área do eletrodo e Q a quantidade de carga, que é dada pelo valor da integral sob o pico dividido pela velocidade de varredura.

Para este procedimento ser válido, o filme como um todo deve ser oxidado ou reduzido durante a varredura da voltametria, em oposição a umas poucas camadas internas. Assim, este tipo de medidas foram feitas sob condições de baixa velocidade de

varredura (5 a 10 mV/s), de maneira a representar a carga de uma superfície recoberta real.

7.3.1- Voltametria Cíclica dos filmes da H₂TPyPzTRu e do par-iônico H₂TPyPzTRu/CuTSPc

Os voltamogramas cíclicos dos eletrodo de ITO modificado com a H₂TPyPzTRu sozinha ou com filmes de multicamadas de H₂TPyPzTRu/CuTSPc exibiram ondas na forma de sino a 0,95 V, em solução aquosa de trifluorometanosulfonato de lítio (LiTFMS), mostrados nas figuras 44 e 45. A corrente de pico aumenta linearmente em função da velocidade de varredura, como esperado para uma espécie imobilizada na superfície de um eletrodo. Porém, é importante ressaltar que de acordo com o que foi previamente relatado das medidas espectroeletróquímicas para as espécies H₂TPyPzTRu, que esta onda é atualmente composta pelo par redox Ru^{III/II} a 0,95 V, e é precedida pela oxidação do centro porfirazínico. Conforme aquelas medidas, o potencial redox do anel da porfirazina estaria por volta de 0,8 V.

Figura 44- Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO modificado com H₂TPyPzTRu ($\Gamma = 1,42 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$), a velocidades de varredura variável, em solução aquosa de LiTFMS 0,1 mol/dm³.

Figura 45 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO modificado com $\text{H}_2\text{TPyPzTRu/CuTSPc}$ ($\Gamma = 1,38 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$), a velocidades de varredura variável, em solução aquosa de LiTFMS $0,1 \text{ mol/dm}^3$

7.3.2 – Mecanismo de Condução nos filmes da H_2TPyPz e do par-iônico $\text{H}_2\text{TPyPz/CuTSPc}$

Para uma melhor compreensão sobre o mecanismo e a condutividade relativa dos filmes modificados com $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$ e do par-iônico $\text{H}_2\text{TPyPzTRu/CuTSPc}$, foram realizados experimentos de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância levando em consideração os caminhos de transferência de elétrons propostos na figura 46. A princípio, três mecanismos são possíveis para um material contendo esse tipo de porfirazinas tetrarrutenadas empilhadas: 1) o “buraco” é transferido pelo mecanismo redox envolvendo os complexos de rutênio e o arranjo colunar π da porfirazina; 2) o “buraco” é transferido do eletrodo para o rutênio próximo à superfície; propagando-se por via redox (electron hopping); 3) condução eletrônica através do sistema de empilhamento π da porfirazina.

Figura 46 – Multicamadas empilhadas de $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$ mostrando os possíveis caminhos de condução dentro do filme.

A) Experimentos de voltametria cíclica envolvendo os filmes de de $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$ com complexos de cianoferratos

De maneira a explorar este interessante aspecto, experimentos seletivos de voltametria cíclica foram cuidadosamente planejados com os filmes de $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$, utilizando complexos de cianoferratos, por exibirem potenciais redox adequados, tais como 0,42V vs EPH (para o caso de $[Fe(CN)_6]^{4-}$) e 0,78 V (para o caso da $[Fe(CN)_5Mpz]^{2-}$, Mepz = N-metil pirazina). Quando os potenciais foram varridos a partir de 0,40 V a 1,2V vs EPH, na presença do complexo $[Fe(CN)_6]^{4-}$, nenhuma onda eletroquímica foi observada em 0,42 V, que é o potencial redox normal dessa espécie. Porém, um pico anódico intenso e fino apareceu em 0,68 V, próximo ao pico da onda larga de oxidação em 0,95V, e nenhum contra-pico de redução foi observado (figura 47). A intensidade de corrente de tal processo eletroquímico é proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura, como esperado para reação de oxidação controlada por difusão na interface do filme/solução. A ausência de ondas redox de hexacianoferrato(III)/(II)

anteriores a 0,68V, indica que sob tais condições, o filme não permite a troca direta de elétrons entre o eletrodo e as espécies em solução. Porém, no potencial de 0,68V o filme efetivamente atua com a interface na oxidação eletroquímica do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Resultados similares foram obtidos pelo uso de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ ($E^0 = 0,33\text{V}$) no lugar do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. (figura 48)

Figura 47 - O VC do eletrodo de carbono vítreo(GC) modificado com $\text{H}_2\text{TPyPzTRu/CuTSPc}$ ($\Gamma = 3,8 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ ou 7 bicamadas) numa solução 0,25 M de LiTFMS, tampão acetato 0,05M, pH=4,7, na presença de $5,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

É interessante notar que no potencial inicial da onda, uma resposta eletroquímica fina, unidirecional (figura 48 b), que se assemelha ao de um diodo retificador.⁴¹ No potencial inicial (0,68V) implica que os sítios redox deveriam ser ativados de maneira a promover uma transferência de elétrons através do filme. No potencial de 0,68 V, a espécie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ pode transferir elétrons efetivamente a tais sítios redox, desde que seja termodinamicamente favorável. Porém, na varredura de potencial reverso, a reação de volta (back-reaction) com o produto oxidado $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ esperado na proximidade de seu potencial redox normal, não foi detectável, já que em tais potenciais o filme é isolante. Isto explica o efeito retificador observado para este tipo de filmes.

Entretanto, quando os potenciais das espécies reduzidas aproximam-se do potencial limite de condução, a troca de elétrons torna-se bidirecional e a resposta eletroquímica das espécies redox em solução assemelham-se a um sistema convencional reversível. De fato, esta expectativa foi confirmada neste trabalho, pelo uso do complexo de pentacianoferrato N-metil pirazínio ($E_{1/2} = 0,75\text{V}$ vs SHE), como mostrado na figura 48c.

A priori, este resultado poderia ser comparado àqueles previamente encontrados para eletrodos modificados com porfirinas tetrarrutenadas,^{8,41,118} envolvendo a condução por um mecanismo redox, mediados pelos sítios $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$. Porém, naqueles casos a abertura da *porta* (gate) de potencial estava próxima ao início das ondas de oxidação do $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ ($E^0 = 0,95\text{V}$). A principal diferença dos filmes de $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$ é o seu potencial de abertura ser mais baixo ($0,68\text{V}$), cujo mecanismo de condução redox deveria estar envolvendo os centros Ru(III)/Ru(II) . Mas, aquele potencial é mais próximo ao valor de E^0 estimado para o centro porfirazínico ($\sim 0,8\text{V}$), implicando no seu direto envolvimento no mecanismo de condução.

Figura 48 - O VC do eletrodo de carbono vítreo(GC) modificado com $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$ ($\Gamma = 3,8 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ ou 7 bicamadas), numa (a) solução 0,10 M de LiTFMS; (b) solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $[Fe(CN)_5(NH_3)]^{3-}$; (c) solução $5,2 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $[Fe(CN)_5(Mepz)]^{2-}$. Os VC's foram cortados, mas o zero de corrente para cada um está indicado pelas linhas pontilhadas.

Além disso, deveria ser notada que, ao invés da similaridade da resposta dos eletrodos GC modificados da $H_2TPyPzTRu$ e $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$, o último exibiu um início de condução menor do que o filme de $H_2TPyPzTRu$. Por exemplo, os picos para a oxidação das espécies $[Fe(CN)_5(NH_3)]^{3-}$ utilizando os filmes de $H_2TPyPzTRu$ e $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$ foram observados a 0,73 e 0,68 V, respectivamente (ver figuras 49b e 48b).

Figura 49 - O VC do eletrodo de carbono vítreo(GC) modificado com $H_2TPyPzTRu$ ($\Gamma = 3,3 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) numa (a) solução 0,10 M de LiTFMS; (b) solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $[Fe(CN)_5(NH_3)]^{3-}$; (c) solução $5,2 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $[Fe(CN)_5(Mepz)]^{2-}$.

B) Espectroscopia de Impedância dos filmes de $H_2TPyPzTRu$ e do par-iônico $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$

As medidas de espectroscopia de impedância foram obtidas em duas condições diferentes, nos potenciais de 0,6 e 0,95V (antes e no potencial redox do filme), com intuito de obter mais informações sobre o mecanismo de condução do filme. O espectro de impedância do filme de $H_2TPyPzTRu$ em ambos os potenciais resultou numa linha reta vertical no diagrama de Nyquist da figura 50, consistente com uma região de saturação. Nenhuma região de controle cinético (semi-círculo) ou de difusão (reta a 45°) pode ser observado. Este tipo de comportamento é esperado para filmes finos homogêneos, onde o fluxo de corrente não é limitado pela migração de eletrólito ou

elétrons através do filme. Além disso, a condutividade ac do filme pode ser vista como alta desde que a extrapolação de um semi-círculo resulte em pequenos valores de R_{ct} . Neste caso, o material possui alta condutividade intrínseca possivelmente proveniente de uma considerável interação entre as nuvens π dos anéis porfirazínicos, decorrente do empacotamento desse material sobre o substrato de ITO.

Figura 50 - Gráficos de Nyquist do eletrodo de ITO modificado com $H_2TPyPzTRu$ ($\Gamma = 2,2 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$), a um potencial de 0,95 V (no detalhe) e 0,60V, de 1 Hz to 100 KHz em solução aquosa de $LiTFMS$ 0,1 mol/dm³.

Os espectros de impedância dos filmes de $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$ foram bem diferentes, porém a 0,60 V o início de um semi-círculo poderia ser observado em regiões de alta frequência, acompanhado por uma região curta de controle difusional e finalmente de saturação em regiões de baixa frequência (no detalhe da figura 51). Este tipo de resposta pode ser associado com um tipo de circuito de Randles modificado com um capacitor de baixa frequência.¹⁹⁷ Neste potencial nenhuma oxidação do complexo de $Ru(II)$ pode ser efetuado, de forma que o comportamento de condução do filme deveria ser governado pelo empilhamento de anéis π da porfirazina, ao invés do mecanismo redox envolvendo os complexos de rutênio. A resistividade moderada pode ser atribuída

ao baixo nível dopante naquele potencial, sugerindo um comportamento do tipo semiconductor como esperado para esse tipo de material. Por outro lado, a presença negligenciável de uma componente de Warburg indica que praticamente a impedância não é controlada por difusão.

Figura 51 - Gráficos de Nyquist do eletrodo de ITO modificado com $H_2TPyPzTRu/CuTsPc$ ($\Gamma = 2,3 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ ou 5 bicamadas), a um potencial de 0,95 V e 0,60 V (no detalhe), de 1 Hz to 100 kHz em solução aquosa de LiTFMS 0,1 mol.dm⁻³. Os pontos dos gráficos (•) e as linhas (—) correspondem aos dados experimentais e simulados, respectivamente.

Figura 52 – Circuito tipo Randles simulado para o espectros de impedância a 0,95 V, onde R_s é a resistência da solução, R_{ct1} e R_{ct2} são as resistências de transferência de carga, C_{dl} é a capacitância da dupla camada, L é um indutor e C_{if} é uma capacitância de baixo campo.

A 0,95 V, ambos os complexos de rutênio e anel da porfirazina podem ser oxidados, de forma que ambos os sítios contribuem para o mecanismo de condução. Os espectros de impedância do filme de $\text{H}_2\text{TPyPzTRu/CuTsPc}$ exibiram dois semi-círculos ao invés de um, como a 0,60 V (figura 51). O primeiro deles é um processo capacitivo enquanto que o segundo (semi-círculo invertido), também associado com uma cinética de transferência de carga, claramente sugere uma contribuição indutiva. Depois dessas duas regiões controladas cineticamente, o sistema alcança um regime de saturação, que pode ser vista como quase uma linha reta vertical em regiões de baixa frequência. O componente indutivo no espectro de impedância dos filmes de $\text{H}_2\text{TPyPzTRu/CuTsPc}$ é quase incomum para filmes finos moleculares.

A origem do componente indutivo é difícil de explicar, mas como pode ser lembrado, há dois mecanismos principais possíveis para o fluxo de elétrons: pelo transporte de “buraco” (*electron hopping*) envolvendo somente os complexos de rutênio e através do empilhamento π da porfirazina parcialmente oxidada. As nuvens π estendidas das moléculas de porfirazinas e ftalocianinas interagem fortemente, devido a formação de um arranjo colunar orientado quase perpendicularmente sobre a superfície do eletrodo. Além do mais, os resultados da espectroeletrólise mostraram que os empilhados foram oxidados próximo ao potencial limite (de abertura) entre o comportamento isolante/condutor. Em outras palavras, a partir desse potencial, os empilhados de porfirazina estão se tornando dopados do tipo p, aumentando sua condutividade. Estas são características de fios moleculares de porfirinas que foram estudadas muito tempo por Ibers et al.,¹⁹⁸⁻²⁰⁰ e por Marks et al.²⁰¹ A presença do componente indutivo pode ser explicada considerando os elétrons possivelmente se movimentando em duas direções. Esse processo deveria envolver ambos os componentes, os complexos de rutênio e os empilhados de anéis centrais da porfirazina.

Por causa da simetria da supermolécula e dos volumosos complexos periféricos cloro-bis(bipiridil)rutênio, esses grupos interagem preferencialmente com a superfície do eletrodo. Assim, o caminho efetivo para a transferência de elétrons na interface eletrodo/filme deveria envolver estas espécies. Porém, o caminho mais fácil para a transferência de elétrons através do filme é *via* fios moleculares π empilhados.

Consequentemente, a transferência de elétrons da interface filme/solução para o eletrodo deveria envolver ambos, os complexos de rutênio periféricos e os empilhados centrais π . Em conclusão, o componente indutivo no espectro de impedância é consistente com a ocorrência de um processo de transferência de elétrons do empilhado central para os complexos de rutênio e vice-versa. A mais importante característica para o componente indutivo é a presença de um segundo caminho, com uma condutividade distintamente alta e uma conexão preferencial entre o filme e o eletrodo através de um componente mais baixo, forçando uma mudança na direção do fluxo de elétrons.

A simulação do espectro de impedância (figura 52, linha cheia) a 0,95 V, leva-nos a valores de resistências de transferência de carga R_{ct1} e R_{ct2} consistente com uma condutividade aproximadamente 30 vezes maior que a 0,60 V. Isto explica o processo de retificação observado na presença de ferrocianeto. Os valores calculados de C_{lf} diminuíram quando o potencial deslocou-se de 0,60 a 0,95 V, indo contra o que é esperado. Nós deveríamos lembrar, porém, que os mecanismos de condução naquelas situações são completamente diferentes tornando impossível a comparação. Os parâmetros simulados são mostrados na tabela 4.

Tabela 4 –Elementos de circuito equivalentes calculados para um filme de $H_2TPyPzTRu/CuTsPc$ ($\Gamma = 2,3 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) sobre ITO, em 0,10 M de solução aquosa de LiTFMS. W designado para a impedância de Warburg em ohms.

ELEMENTOS EQUIVALENTES	0,6 V	0,95 V
R_s	$2,0 \times 10^2 \Omega$	$1,8 \times 10^2 \Omega$
R_{ct1}	$1,4 \times 10^3 \Omega$	35Ω
R_{ct2}	-	15Ω
W	$6,0 \times 10^{-4} \Omega$	-
L	-	$9,8 \times 10^{-2} \text{ H}$
Cdl	$1,5 \times 10^{-5} \text{ F}$	$1,7 \times 10^{-5} \text{ F}$
C _{lf}	$4,3 \times 10^{-3} \text{ F}$	$6,0 \times 10^{-4} \text{ F}$

7.4 – Propriedade Fotoeletroquímica dos Filmes

A conversão de luz solar em energia elétrica ou química se tornou preocupação real após a década de 70 com a crise do petróleo. Muitos trabalhos focaram o desenvolvimento de células solares baseados em semicondutores inorgânicos de pequeno *band gap* (E_g – diferença de energia entre a banda de condução (CB) e a banda de valência (VB)). Essas células são conhecidas como “células fotovoltaicas”. Mais recentemente, foram propostos novos sistemas, constituídos de dispositivos mistos sólido/líquido, chamados de “células fotoeletroquímicas”.²⁰²⁻²⁰⁵ Esse tipo de sistema é análogo ao sistema fotossintético.

Alguns pigmentos orgânicos moleculares como as porfirinas e ftalocianinas (Pc's) são espécies promissoras para a confecção de células fotoeletroquímicas, devido à sua estrutura similar à clorofila. As propriedades eletrônicas dessas espécies têm sido exploradas na sensibilização de semicondutores de grande *band gap*.^{89,97} A maioria das porfirinas e ftalocianinas exibe propriedades bastante similares aos de semicondutores do tipo *p*,^{99,206-208} devido ao comportamento retificador quando em contato com metais e por apresentar fotocorrente catódica quando na presença de solução eletrolítica contendo espécies aceitadoras de elétrons, como por exemplo oxigênio molecular. Sua descrição como “semicondutores moleculares”²⁰⁹ é amplamente utilizado, embora seja mais adequado ao descrevê-los como isolantes altamente dopados, especialmente em ambientes químicos diferentes.^{92,208,210}

Alguns trabalhos focalizaram-se em introduzir grupos substituintes na estrutura molecular desses macrociclos, e verificaram a influência em suas características semicondutoras. Schlettwein et al,^{207,210,211} investigaram a influência dos diferentes substituintes com as propriedades doadoras (grupos octabutóxi ou naftaleno) ou receptoras de elétrons (grupos cianos ou heteroátomos de nitrogênio). Foi observado uma forte correlação entre os níveis de fronteira (HOMO (VB) e LUMO (CB)) das ftalocianinas e o tipo de condução eletrônica no material gerado.

A substituição do anel benzênico por anéis N-heterocíclicos nas ftalocianinas, gerando as respectivas pirido e pirazino derivados, resulta numa inversão de comportamento fotoeletroquímico do tipo p para o tipo n. Efeitos similares foram observados com a adição de substituintes receptores de elétrons, como por exemplo, átomos de flúor ao anel da ftalocianina (Pc). Foi observado que em ftalocianinas e naftalocianinas (Nc's), a adição de substituintes doadores de elétron, mantém o comportamento do tipo p.²¹⁰ Estas mudanças no comportamento fotoeletroquímico aparentemente são resultados da modulação nas energias dos níveis de fronteira em função da substituição nos grupos periféricos do anel. Nos exemplos citados, os autores também observaram deslocamentos nos potenciais de meia onda nos processos redox envolvendo o anel macrocíclico com as substituições, confirmando o modelo proposto. O deslocamento no $E_{1/2}$ do processo redox envolvendo anéis pode ser previsto utilizando-se de tabelas de parametrização, propostos por Lever e colaboradores.⁵¹

Além do tipo de condução, outro fator importante para uma eficiente conversão da energia solar, é que os pigmentos moleculares devem apresentar preferencialmente absorção numa ampla faixa da luz no visível. Em geral, quanto maior acoplamento orbital π no material, maior é o deslocamento batocrômico dos máximos de absorção, isto é, melhor será a correlação entre a absortividade do material e o espectro solar.

No presente em estudo, as porfirazinas (H_2TPyPz) ligadas a grupos periféricos de rutênio(II) $[Ru(bipy)_2Cl]^+$ apresentaram deslocamentos nos potenciais redox de oxidação e redução do anel porfirazínico para valores mais negativos (ver tabela 2) em relação a porfirazina precursora, resultado do aumento da densidade eletrônica no anel porfirazínico pelo efeito de retro-doação π dos complexos de rutênio. Isto propicia a oxidação do anel macrociclo em potenciais positivos menores, e caracteriza o material como um “semicondutor orgânico” do tipo p, pela propriedade intrínseca de perder elétrons facilmente, gerando no material, “buracos” como portadores de cargas majoritário.

Figura 53 – Resposta fotoeletroquímica de eletrodos GC modificados com $H_2TPyPzTRu$ (topo) e $H_2TPyPzTRu/CuTsPc$ (abaixo) ($\Gamma = 7,5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ ou 14 bicamadas) numa solução aquosa de LiTFMS 0,10 M, saturada com oxigênio molecular; On/Off indica o início das etapas de irradiação/escuro. (potencial aplicado de $-0,20 \text{ V vs. EPH}$)

Os resultados de fotocorrente de filmes (formados sob ITO) de $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$ e $H_2TPyPzTRu$, corroboram o esperado para um semicondutor tipo p (ver figura 53). Estas fotorespostas foram suprimidas após o borbulhamento de gás argônio ou nitrogênio na solução, confirmando o envolvimento do oxigênio no processo.

Foi observado uma grande diferença nas intensidades de fotocorrente geradas pelos filmes constituídos pelo par $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$ em relação ao gerado pelo filme de $H_2TPyPzTRu$ somente. Para o filme de $H_2TPyPzRu/CuTSPc$ foi obtido uma fotocorrente cerca de 10 vezes maior que do filme de $H_2TPyPzRu$ ao se irradiar luz branca. Essa diferença na propriedade fotoeletroquímica foi atribuída à diferença no comportamento de condução destes filmes, que deve possuir um papel decisivo entre o rápido processo de transferência eletrônica que gerará a fotocorrente e os diversos processos de decaimento do estado excitado para o fundamental. Portanto, a fotocorrente deverá ser gerada quando o sistema supramolecular excitado transferir elétrons reduzindo

o O_2 a H_2O_2 ou H_2O , gerando complexos de rutênio(III). Essas espécies são capazes de dopar o sistema de empilhados- π aumentando sua condutividade e consequentemente melhorar sua fotoresposta.

Figura 54 – Imagem de um filme de $H_2TPyPzRu$ obtida por MAC Mode (AFM).

O filme fino de uma bicamada da supermolécula $H_2TRPzTRu$ sobre mica, apresenta dois tipos de estruturas diferentes: a maior parte do filme é composta de pequenos aglomerados que recobrem totalmente a superfície da mica, como pode ser observado na figura 54 (imagem da bicamada $H_2TPyPzRu$ em 2D), e em uma menor quantidade ocorre a formação de “ilhas”, que se apresentam como círculos brancos (figura 54 em 3D), pois excedem a escala em altura. Atribui-se a formação destas ilhas ao empilhamento das supermoléculas $H_2TPyPzRu$. Comparando-se a bicamada de um filme constituído pelo par-iônico $H_2TPyPzRu/CuTsPc$, foi também observado dois tipos de estruturas. Entretanto, as “ilhas” que se formam neste tipo de filme são muito maiores quando comparadas ao do filme de uma bicamada de $H_2TPyPzRu$, como pode ser notado na figura 55 (Imagem do par iônico em 3D). Porém, a maior parte do filme é formada por aglomerados arredondados menores que recobrem toda a superfície do substrato, como pode ser visto na imagem da figura 55 (Imagem do par iônico em 2D). Aglomerados similares podem ser observados nas imagens de AFM de filmes de $CuPc$

sobre mica,²¹² evidenciando uma certa organização estrutural das moléculas sobre o substrato.

Figura 55 - Imagem do filme constituído de uma bicamada de $H_2TPyPzRu/CuTsPc$ obtida por MAC Mode (AFM).

Em filmes constituídos de bicamadas formada pelo par-iônico, pôde ser observado “ilhas” maiores e uma maior distribuição de aglomerados menores do material sobre a mica, em relação ao filme da espécie catiônica sozinha, cujos aglomerados são menores em geral. Possivelmente, a associação molecular é favorecida na formação do par iônico, resultando em um material com um melhor arranjo estrutural de empilhamento π colunar, aumentando a condutividade e consequentemente a melhora na fotoresposta.

O espectro de fotoação e sua coincidência com o espectro de absorção do filme de $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$ depositado sob ITO, confirma os resultados, mostrando que a espécie $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$ foi responsável pela geração de foto-sinal. Na figura 56, na resposta à excitação, são apresentadas bandas que correspondem a banda B ou Soret (350 a 420 nm), a transferência de carga metal-ligante (450 a 550 nm), e a banda Q (580 a 760 nm).

Figura 56 – Comparação entre o espectro de fotocorrente e de absorção do filme formado pelo par $H_2TPyPzRu/CuTSPc$ (5 bicamadas, em condições semelhantes ao da figura 53).

Um importante parâmetro para caracterizar um eletrodo é o potencial de banda plana E_{FB} , onde não há excesso de cargas e não se forma a região de “carga espacial” resultante da junção semicondutor/eletrólito, sendo chamado de “potencial de carga zero”. Para um semicondutor do tipo p, corresponde a um valor no limite superior à região da banda de valência, onde a resposta do eletrodo é dominada pelo comportamento da região de “carga espacial”. E, de acordo com Butler,²¹³ se a energia da luz incidente é levada a valores próximos de E_g , onde o coeficiente de absorção é pequeno, a corrente sob iluminação torna-se proporcional à espessura da região de carga espacial. A equação (i) leva em consideração essas suposições, onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo, ϵ é a constante dielétrica do semicondutor, e é a carga do elétron, I_0 é a intensidade de luz incidente, α é o coeficiente de absorção, e N é a densidade de transportadores de carga. Um gráfico do quadrado de fotocorrente (I_{PH}^2) versus potencial resulta numa linha reta que intercepta o eixo x num potencial correspondente a E_{FB} . A partir do gráfico da figura 57 obtém-se o valor de $E_{FB} = -0,22V$ (vs. $Ag/AgCl$). Os valores de fotocorrente são obtidos pela polarização do eletrodo modificado com o par $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$ a

diferentes potenciais em experimentos de cronoamperometria, iluminando o eletrodo e medindo o sinal de fotocorrente.

$$I_{PH}^2 = 2e \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \alpha^2 I_0}{N} \right) (E - E_{FB}) \quad \text{eq.(i)}$$

A partir dos dados de absorção e emissão da espécie H₂TPyPzTRu foi estimada a diferença de energia óptica entre o HOMO e o LUMO da porfirazina (E₀₋₀), cujo valor é de aproximadamente 1,7 eV (715 nm).

Figura 57 - Variação do quadrado da densidade de fotocorrente em função do potencial aplicado para o par redox O₂/O₂⁻.

Considerando a situação inicial em que o filme de H₂TPyPzRu/CuTSPc entra em contato com a solução de eletrólito, um equilíbrio de transferência de carga ocorre na interface envolvendo mudanças no nível de Fermi (E_F) do semiconductor e do potencial redox da solução. No potencial de banda plana (E_{FB}) não há transferência de carga e podemos assumir que nesta situação $E_{FB} = E_F$. Levando em conta essas considerações, pode-se construir um diagrama de energia de bandas, onde os valores de potenciais em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE) foram convertidos numa escala de energia²⁰⁴ usando a expressão E (eV) = -4,5 - E (V). Assim, o filme H₂TPyPzRu/CuTSPc em contato com o eletrólito e o oxigênio como receptor de elétrons,

obtem-se os seguintes valores de potenciais, $E_{FB} = -0,22V$ (vs. Ag/AgCl) ou $\sim 0 V$ (vs. NHE) e para o par redox, $E^0 \sim -0,6 V$ (vs. NHE). Assumindo o valor de $E_g = 1,7 eV$ e os valores recalculados, $E_{FB} = -4,5 eV$ e $E^0 \sim -3,9 eV$, e ainda considerando que a diferença do nível de Fermi e o topo da banda de valência é de $0,2 eV$, o diagrama de energia construído desses dados pode ser visto na figura 58.

Figura 58 - Diagrama simplificado de níveis de energia para o filme de $H_2TPyPzRu/CuTSPc$ em contato com o par redox O_2/O_2^- .

Quando o semicondutor $H_2TPyPzRu/CuTSPc$ é irradiado com luz de $h\nu > E_g$, os elétrons são promovidos para banda de condução (CB), gerando portadores de carga elétron-buraco. O elétron na banda de condução e o “buraco” na banda de valência (VB), que eventualmente podem se recombinar. Num semicondutor do tipo p, os portadores de carga minoritário (elétrons) migram em direção a interface, enquanto que os portadores majoritários (“buracos”) difundem para o interior do semicondutor. Na interface filme/solução, as espécies oxidadas (O_2) são reduzidas pelos elétrons, sendo regeneradas no contra-eletrodo, resultando em fotocorrente num sistema de circuito fechado. De uma certa forma, neste caso o sistema comporta-se como fotoeletrocatalítico, em que uma reação espontânea pode ser auxiliada pela incidência de luz, como energia extra para ocorrência da reação num potencial aplicado.

Se consideramos um experimento semelhante para o semicondutor $H_2TPyPzTRu/CuTSPc$ imerso num solução de eletrólito contendo o par redox I_2/I^- ,

compondo um dispositivo em curto circuito, observa-se uma fotocorrente em torno de 30 μA no início do experimento. Aparentemente a fotoresposta parece reprodutível num determinado tempo do experimento, como mostrado na figura 59. Porém, observa-se no voltamograma de varredura linear mostrado na figura 60, que a corrente de circuito aberto no experimento subsequente ($\sim 14 \mu\text{A}$) é bem menor que o inicial (de 30 μA). Assim, ao variar-se o potencial aplicado para valores progressivamente positivos, observou-se uma diminuição gradativa da fotocorrente.

Figura 59 - Fotocorrente catódica gerada sob irradiação durante 60 segundos (on/off), e num intervalo de 20 segundos cada, fotoresposta obtida por cronoamperometria do filme $\text{H}_2\text{TPyPzRu/CuTSPc}$ em contato com o par redox I_2/I^- .

Figura 60 - Curva corrente-potencial do filme $\text{H}_2\text{TPyPzTRu/CuTSPc}$ em contato com o par redox I_2/I^- , obtida por voltametria de varredura de linear.

Na tentativa de explicar esse comportamento inesperado, foram realizados experimentos semelhantes, a fim de montar um diagrama de energia correspondente à situação em que o par I_2/I^- entra em contato com o semicondutor molecular $\text{H}_2\text{TPyPzTRu/CuTSPc}$. O gráfico do quadrado de fotocorrente *versus* potencial aplicado para esse par redox, pode ser visto na figura 61.

O diagrama foi construído com base nos valores de $E_{\text{FB}} = 0,31 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) ou $0,53 \text{ V}$ (vs NHE) obtido da figura 61, e do par redox cujo $E^0 = +0,44 \text{ V}$ (vs NHE), seguindo o mesmo procedimento anteriormente comentado.

Observando o diagrama da figura 62, nota-se que a diferença de energia entre o par redox e o filme é da ordem de $\sim 0,3 \text{ eV}$, o que corresponde a uma energia média de excitação térmica de promoção dos elétrons, favorecendo a reação direta entre o par redox e a interface, sem mediação da luz incidente. E em potenciais positivos, à medida que se aproxima do potencial redox da $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$ ($E^0 \sim 0,8 \text{ V}$ vs NHE), o material existente apresenta-se numa quantidade maior de espécie do filme na forma oxidada, diminuindo a corrente observada e a contribuição decorrente da incidência da luz.

Provavelmente, ocorre uma decomposição lenta do material, que em potenciais positivos é favorecida devido ao aumento de condutividade do filme molecular.

Figura 61 - Variação do quadrado da densidade de fotocorrente em função do potencial aplicado para o par redox I_2/I^- .

Figura 62 - Diagrama simplificado de níveis de energia para o filme de $H_2TPyPzRu/CuTSPc$ em contato com o par redox I_2/I^- .

A figura 63 apresenta os diagramas de Nyquist do filme $H_2TPyPzRu/CuTSPc$ em 0V (vs. Ag/Ag^+) na presença e na ausência de luz em meio de aerado. Este potencial

aplicado de 0 V foi escolhido por apresentar uma resposta estável e estar num potencial distante do $E_{1/2}$ da espécie $H_2TPyPzRu$. Pode ser observado do espectro no escuro (quadrados), uma região de transferência de carga seguida (entre 43,8 KHz e 39 Hz) por uma curta região de controle difusional (entre 0,62 e 2,15 Hz), caracterizada pela inclinação de 45° da curva e que conduz a uma região de saturação nas frequências inferiores.

Figura 63 - Diagrama de Nyquist e Bode $|Z|$ (no detalhe) do filme de $H_2TPyPzRu/CuTSPc$ (5 bicamadas) obtidas no experimento de EIS, na presença (círculos) ou ausência de luz (quadrados) num potencial aplicado de zero volts, na ausência de oxigênio.

A irradiação do filme gera uma alteração significativa no espectro: um pequeno semi-círculo, quase imperceptível na região de alta frequência, indica um valor de resistência de transferência de carga de aproximadamente 60Ω , entrando em regime de saturação logo em seguida. Este valor é cerca de 200 vezes inferior ao valor de R_{ct1} obtido no escuro, que pode ser observado no diagrama de Bode $|Z|$ no detalhe da figura 63. Provavelmente, a promoção de portadores de carga (elétrons) da banda de valência para a banda de condução transforma o filme em um bom condutor eletrônico/redox. Este experimento de EIS é uma prova concludente da influência da ação da luz nas propriedades condutoras do material molecular depositado sobre o substrato condutor transparente de ITO.

CAPÍTULO 8

8.1-Considerações Finais e Perspectivas

Como qualquer tese ou dissertação, sempre existem aspectos a ser explorados com maior cautela. Sendo assim, esta tese teve o intuito de compreender os aspectos estruturais das novas supermoléculas apresentadas: propriedades espectrocópicas, eletroquímicas, fotofísicas e fotoquímicas em solução. E, como em solução está onipresente o fenômeno de associação observado comumente em ftalocianinas, de forma a dificultar qualquer análise de suas propriedades, é importante entender a influência desse fenômeno na luminescência do complexo ZnTPyPzTRu , e como isso afeta a formação do oxigênio singlete. Para isso é necessário dar continuidade a um estudo mais “quantitativo” da formação do oxigênio singlete em ambiente micelar, tanto do ponto de vista da criação de um modelo de interação complexo-micela, como possivelmente calcular as constantes de dissociação do dímero formado pelo complexo, e as constantes de partição no meio micelar. Já que foi observado que a associação dessas moléculas afeta diretamente suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas.

Um segundo aspecto desta tese foi o estudo das propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas dos filmes moleculares, no intuito de avaliar suas potencialidades na geração de novas interfaces moleculares. Como foi mostrado pelas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, nos filmes formados pelo par iônico $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}/\text{CuTSPc}$ e pela espécie catiônica $\text{H}_2\text{TPyPzTRu}$ sozinha, foram constatados mecanismos distintos de condução nesses filmes formados, que pode ser ou um mecanismo misto envolvendo os complexos periféricos e o anel central da porfirazina, ou um mecanismo de condução eletrônica envolvendo somente o sistema de empilhamento π do anel central da porfirazina. É importante ressaltar que a proposição de mecanismos de condução por medidas de EIS torna-se bastante complexa no caso desses filmes, devido à possibilidade de estarem envolvidos vários tipos de processos, como a condução redox entre os sítios de Ru(II) , a condução eletrônica do sistema π conjugado dos anéis dos macrociclos, a condução iônica (eletrólito ou contra-íons) através do filme.

Nesta tese não constam outros derivados complexos de porfirazinas metaladas centralmente com outros metais, como a CoTPyPz e Al(OH)TPyPz , assim como complexos formados com pentacianoferratos. O estudo de tais espécies se apresenta em nível preliminar, devido à grande dificuldade na compreensão das suas propriedades em solução, ou por causa da presença do fenômeno de associação ou a estabilidade do próprio complexo formado. Esta apreciação será feita em colaboração ao trabalho de doutorado que se iniciou em 2003 pelo doutorando Márcio Y. Matsumoto, que dará continuidade ao estudo dessas novas espécies.

8.2 – APÊNDICE I

Nesta seção são apresentados alguns dados referentes a espécie supramolecular da tetra-3,4-piridilporfirazina de cobre(II) CuTPyPzTRu que ilustram o comportamento em solução, e em filme da CuTRPzTRu/CuTPSPc sobre ITO. A análise e a compreensão dos dados não está completa, sendo um trabalho preliminar.

Esta seção tem por finalidade exemplificar um outro tipo de interface molecular gerada a partir desses filmes formados sobre eletrodos, mostrando sua propriedade eletrocatalítica em solução aquosa de nitrito. A finalização deste trabalho será importante para uma futura aplicação na área de sensores amperométricos.

8.2.1 – Caracterização do complexo tetrarrutenado da Cu-tetra(3,4-piridil)porfirazina - $\text{CuTPyPz}\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}\}_4(\text{TFMS})_4$.

8.2.1.1 - Espectro Eletrônico e Voltamograma Cíclico da Cu-TPyPzTRu

O espectro uv-vis do complexo $\text{CuTPyPz}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]_4(\text{TFMS})_4$, apresenta bandas de absorção máximas em 293, 326, 356, 382, 430, 490, 606 e 702 nm, em etanol (figura 64). Essas bandas características são referentes aos dois componentes, transições $\pi-\pi^*$ do ligante macrociclo multi-ponte porfirazina e transições MLCT dos complexo de rutênio(II). A atribuição de suas bandas foi feita de maneira similar à espécie de zinco.

Figura 64 - Espectro eletrônico da $\text{CuTPyPz}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]_4(\text{TFMS})_4$ de concentração $4,6 \times 10^{-6} \text{ M}$ em etanol.

Na figura 65, são mostrados os voltamogramas cíclicos da cobre-porfirazina polinuclear, na forma de sal de TFMS^{-1} , na faixa de 1,7 a $-1,5 \text{ V}$ vs Ag/Ag^{+1} , em DMF, TEAClO_4 0,10 M, a diferentes velocidades de varredura. No sentido catódico, nota-se dois pares de ondas quase –reversíveis ($I_{\text{pa}} \cong I_{\text{pc}}$, $I_p \propto v^{1/2}$) respectivamente, com $E_{1/2} = -0,11 \text{ V}$ e $-0,5 \text{ V}$, e três ondas irreversíveis com $E_{\text{pa}} = -0,69, -1,12$ e $-1,39 \text{ V}$. Nos voltamogramas cíclicos do complexo no sentido anódico, na faixa de potencial entre 0,5 a 1,7 V vs EPH, a velocidades de varreduras variadas entre 20 a 200 mV/s (figura 65), apresentam um par de ondas reversíveis com $E_{1/2} = +0,97 \text{ V}$. Pode-se atribuir a esse par, a oxidação dos íons rutênios ($\text{Ru}(\text{III})/\text{Ru}(\text{II})$) dos ligantes periféricos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^{1+}$.

Varrendo o voltamograma em sentido negativo, podemos atribuir aos pares reversíveis, as reduções monoelétrônicas do anel porfirazínico, respectivamente, a primeira ($\text{TPyPz} (-2)/\text{TPyPz} (-3)$), e a segunda ($\text{TPyPz} (-3)/\text{TPyPz} (-4)$), exatamente

como descrito para tetrapiridotetraazaporfirinato de zinco(II) (ZnTPyPz).⁹⁵ Aos picos irreversíveis pode-se atribuir a terceira e quarta reduções do anel porfirazínico, e a correspondente redução da bipyridina, respectivamente.

Nos voltamogramas de pulso diferencial (DPV) das figuras 66, calculando-se a relação da integral de área entre os picos de potenciais com $E_{1/2}$ em $-0,11$ e $0,97$ V (picos B e A), obtém-se um valor de aproximadamente 4 vezes entre si. Podemos deduzir que as ondas reversíveis em potenciais positivos, correspondem a um processo envolvendo vários elétrons, enquanto que em potenciais negativos são monoeletrônicos, como é esperado para a oxidação dos íons rutênio e as reduções do anel porfirazínico, respectivamente. Segundo a literatura, as reduções da cobre-ftalocianina^{51,56,66,175} estão centradas no ligante, não aparecendo a redução do cobre.

Figura 65 - Voltamogramas cíclicos do complexo CuTPyPzTRu ($2,83 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, perclorato de tetraetilamônio(TEAClO₄) = $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, velocidades de varredura de 20, 50, 100 e 200 mV.s^{-1} .

Figura 66 – Voltametria cíclica (linha cheia) e de pulso diferecial (em negrito e tracejado) de uma solução $2,83 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo $\text{CuTPyPz}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]_4(\text{TFMS})_4$ em DMF. utilizando como eletrólito suporte TEAClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, varredura em sentido anódico do DPV, velocidade de varredura de 20 mV/s .

8.2.1.2 - Espectroeletróquímica da Cu-TPyPzTRu

A espectroeletróquímica do complexo de CuTPyPzTRu na região positiva mostrada na figura 67 do voltamograma em destaque, indica um comportamento similar ao da espécie de zinco, e está de acordo com o esperado para um potencial aplicado na faixa de 0,50 a 1,07 V, mostrando a oxidação do componente de rutênio e o fenômeno de dissociação- π do dímero.

A região catódica é marcada por cinco etapas de redução: dois pares de ondas quase -reversíveis respectivamente, com $E_{1/2} = -0,11 \text{ V}$ e $-0,5 \text{ V}$, e três ondas irreversíveis com $E_{pa} = -0,69, -1,12$ e $-1,39 \text{ V}$.

Figura 67 - Mudanças espectroeletroquímicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo CuTPyPzTRu ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $\text{TEAClO}_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, de 0,50 a 1,07 V, mostrando a oxidação do componente de rutênio e o fenômeno de dissociação do dímero.

Na primeira etapa (figura 68) correspondente a um potencial variando de 0,50 a $-0,20 \text{ V}$, observou-se que a transição $\pi-\pi^*$ das bipiridinas em 293 nm manteve-se intacta, e ocorreu uma diminuição simultânea da intensidade das bandas referentes a espécie neutra [Pz (-2)], bandas Soret e Q em 360 e 710 nm. Paralelamente, ao aparecimento das transições referentes a uma espécie ânion radical da porfirazina [Pz (-3)] em 422, 513 e 614 nm. Esta atribuição é relativa a primeira redução do anel da porfirazina.

Na segunda etapa mostrada na figura 69, no potencial aplicado na faixa de $-0,20$ a $-0,58 \text{ V}$, os espectros de absorção apresentaram uma diminuição da intensidade das bandas atribuídas ao ânion radical [Pz (-3)], concomitantemente ao surgimento de transições referentes a uma espécie diânion radical da porfirazina [Pz (-4)], em 414 e 853 nm. Essa atribuição é consistente com uma segunda redução do anel porfirazínico.

A terceira etapa mostrada na figura 70, também indicou um processo de redução centrado na porfirazina, pois as bandas das bipiridinas mantiveram-se praticamente

inalteradas. A espectroeletroquímica na região de $-0,58$ a $-0,80$ V, exibiu o decréscimo das bandas do diânion radical, e o surgimento da banda intensa em 525 nm, decorrente da porfirazina triânion radical [Pz (-5)]. Esse processo foi atribuído a terceira redução do anel porfirazínico. Outra etapa mostrada na figura 71 também apresentou um processo de redução centrado na porfirazina, quando foi aplicado um potencial de $-0,80$ a $-1,20$ V, em que observou-se o aparecimento de uma banda larga em 823 nm e a diminuição progressiva das bandas referentes à porfirazina triânion radical. Essa atribuição possivelmente corresponde a quarta redução do anel porfirazínico (Pz (-6)).

A última etapa mostrada na figura 72, corresponde à redução das bipyridinas dos complexos periféricos. No potencial aplicado de $-1,20$ a $-1,45$ V, observou-se o decréscimo da banda interna $\pi\pi^*$ das bipyridinas e aparecimento da banda em 366 nm, sustentando a atribuição da redução dos ligantes bipyridínicos (bipy^{-1}) dos complexos de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^{1+}$.

Figura 68 - Mudanças espectroscópicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo CuTPyPzTRu ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $\text{TEAClO}_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, de $0,50$ V a $-0,20$ V mostrando a formação da porfirazina ânion radical.

Figura 69 - Mudanças espectroscópicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo CuTPyPzTRu ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $\text{TEAClO}_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, de $-0,20 \text{ V}$ a $-0,58 \text{ V}$ mostrando a formação da porfirazina diânion radical e o desaparecimento da monoânion.

Figura 70 - Mudanças espectroscópicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo CuTPyPzTRu ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $\text{TEAClO}_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, de $-0,58 \text{ V}$ a $-0,80 \text{ V}$ mostrando a formação da porfirazina triânion radical e o desaparecimento da diânion.

Figura 71 - Mudanças espectroeletroquímicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo CuTPyPzTRu ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $\text{TEAClO}_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, de $-0,80 \text{ V}$ a $-1,20 \text{ V}$ mostrando a formação da porfirazina tetraânion radical e o desaparecimento da triânion.

Figura 72 - Mudanças espectroscópicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo ZnTPyPzTRu ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $\text{TEAClO}_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, de $-0,80 \text{ V}$ a $-1,375 \text{ V}$ mostrando a formação da bipyridina ânion radical e o desaparecimento da espécie tetraânion da porfirazina.

8.2.2 - Propriedade Eletrocatalítica do filme fino formado pelo par iônico CuTPyPzTRu/CuTSPc

8.2.2.1 - Preparação do Filme

O eletrodo de disco rotatório (RDE) de carbono vítreo, área nominal $A = 0,198 \text{ cm}^2$ (Pine Instruments) foi modificado por meio de sucessivas deposições da CuTPyPzTRu e CuTSPc como descrito anteriormente.^{114,116,117} Foram efetuadas de 3 a 5 ciclos de deposições.

Uma solução estoque 0,01 M de NaNO_2 , pH 4,5 (tampão $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ 0,05 M; KCl 0,5 M) foi preparada e então foram registrados os voltamogramas cíclicos empregando-se o eletrodo modificado após adições de determinadas quantidades da solução estoque de NO_2^- , a fim de obter soluções de concentração $= 9,90 \times 10^{-5}$; $1,96 \times 10^{-4}$; $3,85 \times 10^{-4}$; $7,41 \times 10^{-4}$ e $1,23 \times 10^{-3}$ M.

A modificação dos eletrodos de ITO e carbono vítreo foram efetuadas de maneira similar aos de porfirinas. No entanto, foi verificado que a velocidade de empilhamento do par iônico porfirazina|ftalocianina é mais lenta que a de porfirinas. Então, para uma maior e melhor reprodutibilidade na deposição do material, deixou-se o substrato mergulhado na solução dos complexos por um tempo maior, cerca de 1 minuto para cada deposição. Deste modo, foi possível formar filmes homogêneos de espessura controlada, até 10 “bicamadas”. Na Figura 73 é mostrado o acompanhamento do crescimento do filme sobre substrato transparente, por meio do espectro UV-Vis, evidenciando o controle na quantidade de material depositado.

Figura 73 -Acompanhamento espectrofotométrico das sucessivas deposições da CuTPyPzTRu/CuTSPc sobre ITO. No detalhe está plotado a relação linear da absorbância em 685 nm *versus* o número de deposições.

8.2.2.2 - Comportamento Eletroquímico do Filme da CuTPyPzTRu/CuTSPc

Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de carbono vítreo modificados com o filme de CuTRPzTRu/CuTPSPc (Figura 74) na região de 0,5 a 1,2 V, apresentaram forma de sino, baixa corrente de difusão e intensidade de corrente proporcional a velocidade de varredura (Figura 74 detalhe), características de monocamadas adsorvidas. O par redox observado no voltamograma da figura 74 foi atribuído ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ com $E_{1/2} = 0,98$ V.

Figura 74 - VC de um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de CuTPyPzTRu/CuTSPc (3 deposições, $\Gamma = 1,86 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$). Velocidades de varredura indicadas no gráfico, NaNO_3 0,5 M, pH = 4,5. No detalhe é mostrado a relação linear da intensidade de corrente do pico anódico *versus* a velocidade de varredura.

Figura 75 - Diagrama de Nyquist do experimento de EIS com eletrodo de modificado com filme ($\Gamma = 1,86 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) em 0,97 V (próximo do $E_{1/2}$). No detalhe diagrama de Nyquist do experimento de EIS em 0,72 V. NaNO_3 0,5 M, pH = 4,5.

No diagrama de Nyquist do espectro de impedância eletroquímica obtido em 0,72 V, região em que não há processo redox, pode-se observar o começo de um semi-círculo seguido de uma reta de saturação (Figura 75). Do semi-círculo, considerando esta região de controle cinético regido por um circuito simples de Randles RC paralelo, pode-se obter o valor da resistência de transferência de carga $R_{CT} \sim 60 \, \Omega$. O perfil do diagrama e o valor de R_{CT} são coincidentes com os obtidos do filme de porfirazina base-livre e cobre ftalocianina.⁴⁹ Por outro lado, o perfil do diagrama obtido em 0,97 V, valor próximo do $E_{1/2}$ do par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$, é bastante distinto do material previamente estudado, em que foi observada uma curva característica de componente indutivo. No presente caso, foi observado apenas uma curva perpendicular ao eixo Z_{Re} , típica de controle difusional em regime de saturação. Esses resultados indicam que no novo material baseado em CuTPyPzTRu/CuTPPcS, a condução, na região de potencial próxima ao $E_{1/2}$, se dá através do processo redox entre os complexos de rutênio. Isso sugere também que a componente indutiva, observada anteriormente, deve-se à oxidação do anel porfirazínico, gerando um novo caminho de condução redox, que não é observado nesse filme em questão.

8.2.2.3 - Estudo da oxidação eletrocatalítica de nitrito em água

Devido ao fato de em potenciais próximos ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ não haver outro processo redox acoplado, este material se torna apropriado para se explorar a atividade eletrocatalítica de oxidação do íon nitrito, a fim de verificar as influências do anel porfirazínico sobre a atividade catalítica dos complexos de rutênio.

Os voltamogramas cíclicos RDE a várias velocidades de rotação na presença de 1,96 mM de NO_2^- , apresentaram forma sigmoidal característica com corrente limite formando patamar definido em velocidades de rotação mais baixas (Figura 76). Os valores de corrente limite foram medidos em 1,1 V e os gráficos de Levich e Koutecky-Levich (Eq. 2) foram construídos (Figura 77A-B). As curvas dos gráficos de Levich (Figura 77A) apresentam um leve curvatura que se acentua com o aumento da

concentração de nitrito. Isso é uma clara indicação que em altas velocidades de rotação, onde o fluxo de massa é elevado, a reação não é mais limitada pela difusão das espécies em solução, mas sim pela transferência eletrônica heterogênea entre o mediador (Ru^{III}) imobilizado na superfície do eletrodo e o analito (NO_2^-) em solução.

$$\frac{1}{I_L} = \frac{1}{nFAk_f\Gamma C_0} + \frac{1}{0,620nFAD_0^{1/2}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0} \quad \text{Equação 3}$$

Na equação de Koutecky-Levich (Equação 3), I_L corresponde à corrente limite, C_0 a concentração da espécie redox em solução, D_0 o coeficiente de difusão da espécie, ν a viscosidade cinemática, ω a velocidade angular e k_f a constante cinética de transferência eletrônica heterogênea. Por meio dos valores dos coeficientes lineares das retas dos gráficos de Koutecky-Levich (Figura 77B), pode-se construir um gráfico de I_L^{-1} versus C_0^{-1} (Figura 78) e do coeficiente angular da reta gerada obter o valor de $k_f\Gamma$. Foi obtido um valor de $k_f\Gamma = 1,45 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$.

Figura 76 - Voltamograma RDE do eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de CuTPyPzTRu/CuTSPc ($\Gamma = 1,86 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) em solução $1,96 \times 10^{-3} \text{ M}$ de NO_2^- , $\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, NaNO_3 0,5 M, pH 4,5. As velocidades angulares ω estão mostradas no gráfico.

Figura 77 - Gráficos de A) Levich e B) Koutecky-Levich gerados a partir dos valores de corrente limite dos voltamogramas de RDE em concentrações de 0,99 (quadrado), 1,96 (círculo), 3,85 (triângulo), 7,41 (triângulo invertido) e $12,3 \times 10^{-4}$ M (losango) de NaNO_2 . Nos gráficos de Koutecky-Levich foram efetuadas regressões lineares e nos gráficos de Levich regressões exponenciais de primeira ordem.

Figura 78 - Gráfico do coeficiente linear das retas de Koutecky-Levich *versus* inverso da concentração de nitrito.

Os experimentos foram repetidos, utilizando filmes com diferentes concentrações superficiais, de modo a gerar um valor de k_f médio, que não carregue interferências da morfologia e espessura dos filmes. No entanto, para concentrações superficiais maiores, os filmes gerados possuíam maior rugosidade e os resultados finais de k_f foram mais

dispersos. Por outro lado, não é aconselhável para o cálculo da constante cinética de transferência eletrônica heterogênea, restringir os valores de Γ a valores muito próximos aos de monocamadas, porque nesses casos, os dados podem possuir erros referentes a área do eletrodo que pode não estar totalmente recoberta com o filme. Desta maneira, para o cálculo de k_f , foi levado em conta os dados referentes a $1,5 \times 10^{-10} < \Gamma / \text{mol.cm}^{-2} < 1,5 \times 10^{-9}$, obtendo assim um $k_{f(\text{médio})} = 3,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Esse valor é dez vez maior, quando comparado ao de filmes eletrostaticamente auto-estruturados de Co-porfirina tetrarrutenada/Zn-porfirina sulfonada¹¹⁸ e da mesma ordem de grandeza de filmes eletropolimerizados²¹⁴ de porfirina coordenada a quatro complexos de $[\text{Ru}(\text{5-ClPhen})_2\text{Cl}]^+$ (Phen = fenantrolina).

A reação de oxidação de nitrito a nitrato mediada pelos complexos de rutênio envolve 3 etapas (Esquema I). A primeira é a ativação do catalisador com a oxidação dos sítios de complexos de rutênio na superfície do eletrodo (0). A segunda etapa é a oxidação do íon nitrito mediada pelos complexos de Ru^{III} . Essa etapa (1), que envolve dois elétrons, leva o nitrito a um intermediário reativo, provavelmente o íon nitrônio (NO_2^+), que reage rapidamente com o solvente, abstraindo oxigênio para gerar o nitrato (3), espécie termodinamicamente mais estável. A reação (1) é a etapa limitante e portanto a eficiência catalítica do processo é proporcionalmente dependente de k_1 ($= k_f$).⁶

Como pode ser visto, Os filmes de porfirazinas tetra-rutenadas exibem propriedades eletrocatalíticas bastante interessantes, o que os torna úteis como materiais ativos em sensores amperométricos, da mesma maneira semelhante ao que ocorre com as porfirinas tetrarrutenadas análogas^{116,117} e as polimerizáveis.

Esquema I

8.3 – APÊNDICE II

Nesta parte da tese vamos tecer alguns breves comentários teóricos sobre espectroscopia de impedância eletroquímica,^{78,209} com o intuito de esclarecer alguns parâmetros obtidos a partir da análise dos resultados.

8.3.1-Alguns aspectos da espectroscopia de impedância eletroquímica.

A base de todos experimentos potenciostáticos é a medida da resposta da corrente ao potencial interfacial aplicado. A corrente é devida à transferência de elétrons entre o eletrodo de trabalho e moléculas na solução interfacial, i.e., e é diretamente proporcional à velocidade de reação.

A energia livre termodinâmica para este processo é dada pela equação de Nerst, que relaciona o potencial aplicado (E) ao potencial padrão (E^0) e às concentrações de equilíbrio de O (C_O^s) e R (C_R^s) na superfície do eletrodo de trabalho.

$$E = E^0 + 0,059/n \log C_O^s / C_R^s$$

É importante notar que o processo acima é um processo dinâmico, i.e., mesmo quando $E = E^0$, e $C_O^s = C_R^s$, elétrons ainda estão sendo transferidos, mas como a velocidade de redução (reação direta) é igual a velocidade de oxidação (reação reversa), não há corrente líquida. Uma mudança nos valores de C_O^s e C_R^s devido a uma mudança no potencial aplicado leva a mudanças nas velocidades de redução e oxidação (quando o potencial aplicado torna-se mais negativo, a velocidade de redução aumenta, e a velocidade de oxidação decresce, i.e., há uma redução resultante). Entretanto, a velocidade na qual C_O^s e C_R^s muda para novos valores de equilíbrio (e desta maneira a resposta da corrente) depende das velocidades das reações de transferência de elétrons (V1).

A magnitude da densidade de corrente pode também depender de outros parâmetros, como exemplo, a velocidade (V2) do transporte de massa do seio da solução

para a região interfacial (pela difusão e/ou convecção). A importância de um dado parâmetro depende da cinética daquele parâmetro relativa à escala de tempo do experimento eletroquímico. Por exemplo, se a velocidade de transferência é relativamente baixa para a escala de tempo do experimento, então a corrente pode ser limitada por cinética de transferência de elétrons; mas se esta é rápida , então a corrente pode ser limitada por difusão. Logo, a mudança na corrente com a alteração da escala de tempo, pode ser usada para calcular a velocidade da transferência de elétrons (k_{sh}). Mas, geralmente não é possível mudar a escala de tempo durante o curso do experimento.

Uma vez que entendemos a importância das duas velocidades envolvidas em reações deste tipo é natural pensar que, se a velocidade de transferência de elétrons for lenta com relação à escala de tempo do experimento, então a corrente total é limitada pela cinética de transferência de elétrons. Ao contrário, se for rápida, a corrente então é limitada por transporte de massa. Este é o motivo pelo qual é possível calcular k_{sh} por variação de velocidade em voltametria cíclica.

Figura 79 - Parâmetros cinéticos envolvidos em processos eletródicos

Em um experimento de EIS, trabalhamos em potenciais fixos, isto é quando temos concentrações constantes na relação de Nernst. Ao potencial E de eletrodo sobrepomos um potencial alternado, com o objetivo de perturbar estas concentrações superficiais. Este sinal é de alguns mV. A frequência deste sinal é variada em uma grande faixa que vai de alguns mHz até MHz. A resposta do sistema a esta perturbação senoidal depende das velocidades ($V1$ e $V2$ da Figura 79), além de outros parâmetros, e é expressa como uma

diferença de fase entre o potencial AC aplicado e a corrente AC medida. *A impedância eletroquímica é o fator de proporcionalidade entre potencial aplicado e corrente de resposta alternados.*

O sinal de excitação, é expresso como uma função do tempo por:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad \text{eq. 1}$$

$E(t)$ é o potencial em um tempo t , E_0 é a amplitude máxima do sinal, e ω é a frequência angular (rad/s). A relação entre a frequência, em Hertz, e a frequência angular ω (expressa em radianos/segundo), é dada por:

$$\omega = 2\pi f \quad \text{eq. 2}$$

Em um sistema linear, a resposta em termos de corrente, I_t , é deslocada em fase, e tem uma amplitude I_0 que é diferente de E_0 :

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad \text{eq. 3}$$

Uma expressão análoga à lei de Ohm nos permite calcular a impedância do sistema da seguinte forma:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad \text{eq. 4}$$

A equação 4 mostra a impedância expressa em termos de magnitude, Z_0 , e ângulo de fase, ϕ .

Utilizando as relações de Euler (aqui $j = -1^{0,5} = i$),

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi \quad \text{eq. 5}$$

é possível transformar a impedância em uma função complexa. Assim o potencial passa a ser descrito por:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad \text{eq. 6}$$

e a correspondente corrente por:

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad \text{eq. 7}$$

A impedância é expressa por um número complexo como mostrado abaixo:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\sin\phi) \quad \text{eq. 8}$$

Toda medida de impedância eletroquímica consiste em uma parte resistiva e outra reativa. Isto é, os dois extremos de uma impedância são a passagem de uma corrente por um resistor puro ou por um capacitor puro. Nestes casos, teremos dois extremos novamente, uma corrente com $\phi=0$ em um resistor puro (i e u em fase) ou uma corrente em quadratura em um capacitor puro a uma determinada frequência (i e u com $\phi=\pi/2$).

Nestes casos com um potencial oscilante

$$u = U_{\max} \sin(\omega t) \quad \text{eq. 9}$$

teremos para um resistor R:

$$i = u/R = U_{\max}(\omega t)/R \quad \text{eq. 10}$$

e para um capacitor C:

$$i = C du/dt = U_{\max} \omega \cos(\omega t) \quad \text{eq. 11}$$

$$= U_{\max} C \omega \sin(\omega t + \pi/2) \quad \text{eq. 12}$$

$$= U_{\max} \sin(\omega t + \pi/2)/X_c \quad \text{eq. 13}$$

($X_c = 1/\omega C$ é chamada Reatância capacitiva, que acaba equivalendo a um resistor)

$$\text{Logo } i = -jE/X_c \quad \text{eq. 14}$$

$$i_{\text{total}} = u/(R - jX_c) \text{ onde } j = \sqrt{-1} \quad \text{eq. 15}$$

(aqui a corrente é expressa em termos imaginários.)

$$i_{\text{total}} = E/Z \quad \text{eq. 16}$$

É natural então pensar em decompor a impedância em duas porções: a porção resistiva (Z real ou Z') e a porção reativa (Z imaginário ou Z''). Temos então dois eixos em uma representação imaginária $Z'=R$ e $Z''=-iX_C$, onde podemos representar vetores, desta vez em coordenadas cartesianas. Temos agora um vetor impedância que é composto por estas porções e tem uma amplitude igual à sua norma (Figura 80)

Deste modo representamos em um mesmo gráfico a fase, a norma e visualizamos bem o tipo de circuito que caracteriza o vetor impedância. Este tipo de representação é conhecido por diagrama de Nyquist ou Cole-Cole.

Figura 80 - Representação de fasores no plano imaginário.

Olhando a equação 8 notamos que a expressão de $Z(\omega)$ é composta de uma parte real e outra imaginária (j é a raiz de -1). Se fizermos um gráfico destas duas partes, onde representamos a parte real no eixo X e a imaginária no eixo Y obtemos um gráfico de “Nyquist”. Note no gráfico (Figura 81) abaixo que o eixo Y é sempre negativo, e que cada ponto do gráfico de Nyquist representa um valor de frequência.

Figura 81 - Gráfico de Nyquist com o Vetor Impedância

Podemos observar também, na mesma figura, que as frequências mais altas estão do lado esquerdo da figura e as baixas, à direita. Isto vale para a maioria dos espectros de EIS mas não todos, por isto é sempre importante anotar a direção do aumento das frequências (ω com a seta) No gráfico de Nyquist, o vetor impedância possui uma norma correspondente a $|Z|$. O ângulo que este forma com o eixo X, corresponde ao ângulo de fase ϕ , onde $\phi = \arg(Z)$. Por fornecer tanta informação ao mesmo tempo, os gráficos de Nyquist são os mais utilizados. Um grande inconveniente existe no entanto, não temos idéia do valor das frequências no gráfico, o que nos obriga a anotar alguns pontos, que nos servem de referência.

8.3.1.1 - Circuitos equivalentes

O comportamento dos sistemas eletroquímicos pode ser associado ao de circuitos simples, com elementos passivos como resistores, capacitores e indutores. Montando circuitos simples podemos parametrizar e entender melhor os fenômenos que ocorrem na solução e na superfície dos eletrodos em estudo. Parâmetros como condutância da solução, resistência da célula eletroquímica, capacitância da dupla-camada elétrica, além de parâmetros relacionados aos coeficientes de difusão e às constantes de transferência eletrônica entre outros, podem ser obtidos com auxílio destes circuitos equivalentes. Vários circuitos podem descrever um mesmo espectro de impedância, sendo difícil

assegurar que este ou aquele circuito é a reprodução mais fiel do sistema em estudo. Os circuitos equivalentes servem principalmente como ponto de partida para comparações dentro de um mesmo sistema, em que variamos as condições experimentais como potencial aplicado, temperatura ou ainda natureza do eletrólito.

Boa parte dos sistemas eletroquímicos comporta-se como um circuito do tipo RC em paralelo, onde temos um capacitor associado a um resistor, e esta unidade básica é vista como a capacitância da dupla-camada elétrica do eletrodo de trabalho, em paralelo com um elemento resistivo referente à transferência eletrônica na superfície do mesmo. Em série com este, existe um termo referente aos coeficientes de difusão das espécies em solução, conhecido como impedância de Warburg. Este tipo de circuito é conhecido como circuito de Randles, e é o que há de mais simples para se caracterizar sistemas eletroquímicos.

Figura 82 - Circuito de Randles onde temos C_{dl} : capacitância da dupla-camada elétrica, R_s : resistência da solução e R_{ct} : resistência de transferência de carga, e Z_w : impedância de Warburg.

Circuitos de Randles simulam bem espectros que apresentam basicamente duas regiões em representações de Nyquist: Um semi-círculo em altas frequências e uma reta a 45° do eixo real em baixas. A reta representa o domínio de frequências onde ocorre um controle da corrente do sistema eletroquímico por difusão, e o semi-círculo representa uma região de frequências onde o controle passa a ser cinético, ou seja, dependente da transferência de elétrons. A proporção entre estas regiões depende da grandeza dos elementos Z_w e R_{ct} , sendo possível determinar desta maneira qual dos dois é o fator limitante predominante do sistema. A Figura 83 mostra as representações de Nyquist e de Bode (outra maneira de representar os espectros EIS), de espectros equivalentes aos elementos do circuito de Randles individualmente.

Figura 83 - Paralelo entre as representações de Bode (esq.) e de Nyquist ou Cole-Cole.

Podemos comparar sistemas rápidos e lentos de maneira simplificada. Observando a resposta do Ferroceno em solução a 0V, notamos um controle difusional em todos os pontos experimentais. Isto quer dizer então que temos transferências eletrônicas extremamente rápidas e que a etapa limitante da reação redox é o transporte de massa (Figura 84 a). No caso do par Ferro/ferricianeto, (Figura 84 b) o que se observam são duas regiões distintas, um controle misto: Uma delimita um semi-círculo indicando um domínio de frequências onde o controle é cinético. A outra mostra uma reta de Warburg onde o controle é difusional. Podemos afirmar que a velocidade de transferência eletrônica de (a) é muito maior que a de (b).

Figura 84 - Diagrama de Nyquist para o par Ferroceno/Ferrocínio (a) e para o sistema Ferro/Ferricianeto em 0 volt (b).

8.3.1.2 -Considerações para EQMS (eletrodos quimicamente modificados)

Sistemas modificadores de eletrodos, apresentam particularidades que alteram significativamente a resposta dos eletrodos submetidos ao potencial alternado das medidas de EIS. Uma primeira consideração a ser feita é que o filme não é uma superfície 100% regular, e que eventualmente pode apresentar poros ou defeitos estruturais. Além disto, os materiais podem ser isolantes ou condutores. Estes podem ser condutores iônicos, condutores eletrônicos, redox ou apresentar mecanismos de condução mistos como muitas vezes é o caso. Aos parâmetros eletroquímicos da célula, devemos acrescentar mais parâmetros, desta vez relativos ao filme modificador. Isto significa, adicionar um termo associado à estrutura dos poros, velocidade de difusão das espécies em solução nos poros, velocidade de difusão dos portadores no seio do filme, capacitâncias interfaciais de filme/eletrodo, filme/solução, poros/solução, coeficientes de transferência eletrônica nas mesmas interfases entre outros parâmetros, o que torna os circuitos equivalentes extremamente mais complexos. Os circuitos utilizados para este

tipo de associação são conhecidos como circuitos em escada, também conhecidas por linhas de transmissão (Figura 85).

Figura 85 - Modelo simplificado de linha de transmissão onde cada elemento x, y e z representa um circuito equivalente independente.

Os espectros de EIS de eletrodos modificados apresentam mais ruído, e os semi-círculos de transferência de carga são geralmente deprimidos, aparecendo apenas como um arco no espectro. Região de controle difusional, as regiões de Warburg, apresentam ângulo inferior a 45° e regiões de saturação (ver adiante) raramente atingem 90° .

Figura 86 - Espectro de Nyquist normal e deprimido, comum em eletrodos modificados. (a parte em cinza não aparece no espectro, serve para ilustrar o que acontece com o semi-círculo de transf. de carga.)

Felizmente, existem aproximações para filmes finos que simplificam muito este modelo, transpondo-o para circuito do tipo Randles descritos anteriormente, contendo uma ou mais unidades. Com este objetivo, alguns autores lançam mão de elementos de

circuitos “virtuais” chamados de elementos de fase constante, EFC, para simular elementos não ideais. Os EFC, são capazes de compensar estes desvios em simulações de circuitos oriundos das heterogeneidades estruturais ou distribuições de valores de alguma grandeza física na superfície dos eletrodos.

Matematicamente a impedância de um EFC é dada por:

$$1 / Z = Y = Q^\circ (j\omega)^n \quad \text{eq. 17}$$

Onde Q° é a admitância ($1/|Z|$) em $\omega=1$ rad/s. (também conhecida por Y)

Uma consequência desta equação é que o valor do ângulo de fase (ϕ) do EFC é independente da frequência, sendo constante e de valor $-(90 \cdot n)$ graus, daí o nome dos elementos de fase constante.

Quando $n=1$, a equação é a mesma que para a impedância de um capacitor puro onde $Q^\circ=C$.

$$1 / Z = Y = j\omega Q^\circ = j \omega C \quad \text{eq. 18}$$

Quando n se aproxima de 1 o EFC se comporta como um capacitor, mas o ângulo de fase não é 90° , acaba sendo menor em todas as frequências. A representação no plano complexo de um EFC é muito simples, para um EFC só, (simbolizado usualmente por Q), a representação é uma linha, que forma um ângulo de $n \cdot 90^\circ$ com o eixo real mostrado em **laranja** no desenho da Figura 87. Quando colocado em paralelo com um resistor (simbolizado por R), obtemos um arco, mostrado em **verde** que corresponderia a um semi círculo deprimido, cuja interseção localizaria-se teóricamente no **eixo laranja-vermelhado**. O ângulo de depressão do semi-círculo corresponde então a $(1-n) \cdot 90^\circ$.

Figura 87 - Os EFC em diagramas de Nyquist.

Muitos autores questionam o uso de EFCs, mas ainda é uma das maneiras mais simples de se obter circuitos equivalentes a eletrodos modificados, eliminando praticamente todos os desvios inerentes à sua condição.

Eletrodos modificados apresentam outra peculiaridade. Frequentemente, observa-se uma terceira região nos diagramas de Nyquist, em baixas frequências. Ao final da região de Warburg, o coeficiente angular da reta passa abruptamente de 45° para 90° , descrevendo um comportamento puramente capacitivo, que é conhecido como região de saturação. Segundo a maioria dos autores, esta transição se dá por uma saturação de carga no filme e esta capacitância, conhecida como capacitância de baixa frequência (C_{lf}), está relacionada com a capacidade de armazenamento de carga do modificador. Seu valor depende portanto da quantidade de modificador sobre o eletrodo, ou seja da espessura do filme. Não é raro, em sistemas controlados por transferência de carga, que o diagrama de Nyquist passe de um semi-círculo em altas frequências diretamente para uma região de saturação, neste caso não observamos região de Warburg, com sua inclinação típica de aprox. 45° .

CURRÍCULO DO AUTOR

Nome: **Marcos Makoto Toyama**

Local e data de nascimento: São Paulo, SP, 19/12/1967

FORMAÇÃO E TITULAÇÃO ACADÊMICA:

Graduação: Bacharelado em Química pela Universidade de São Paulo, 1987-1991.

Licenciatura em química pela Faculdade Oswaldo Cruz, conclusão em 10 de dezembro de 1999.

Pós-Graduação: Mestre em Ciências- Área: química inorgânica.: Dissertação intitulada: *“Síntese e Propriedades de Supermoléculas de Piridilporfirazinas Polimetalladas”* Universidade de São Paulo(12/02/98), orientador : Prof. Dr. Henrique E. Toma.

ATIVIDADES UNIVERSITÁRIAS:

Professor do Colégio Objetivo (Brasília) e Colégio Militar de Brasília - DF, 1993-1994.

Monitoria na área de química inorgânica(laboratório) para alunos dos primeiros anos de graduação dos cursos química e farmácia - USP, respectivamente, 1º semestre de 1996 e 1997.

Monitoria na área de química inorgânica de coordenação(laboratório e teoria) para alunos do terceiro ano do curso de química-USP, 2º semestre de 1996.

Ministrei aula sobre íons complexos no Departamento de Química do Instituto de Biociências da UNESP, Campus de Botucatu, disciplina de Química, 18/04/96.

Monitoria na área de química Geral e Inorgânica(laboratório e teoria) para alunos dos primeiros anos de graduação do curso farmácia – USP, 1º semestre de 1999.

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

M.M. Toyama e H.E.Toma, “Síntese e caracterização de uma porfirazina tetrarrutenada” - Anais da *19ª Reunião Anual* da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Calda- MG, QI-190, Maio/1996.

M.M.Toyama, H.E.Toma e K. Araki, “Espectroeletroquímica Comparativa da Tetra(piridil)porfirazina base-livre e o seu Complexo Tetrarrutenado” - Anais da *20ª Reunião Anual* da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Calda - MG, QI-021, Maio/1997.

M.M.Toyama, K. Araki, H.E.Toma - “Synthesis and properties of a new tetraruthenated porphyrazine”- Anais do *The 32nd International Conference on Coordination Chemistry- Santiago-Chile*, 4P21, p.56, Set/1997.

M.M.Toyama, H.E.Toma e K. Araki, “Método iterativo para a determinação dos espectros dos componentes e das constante de dimerização aplicado a 3,4-tetra(piridil)porfirazina base livre- Anais da *21ª Reunião Anual* da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Calda - MG, QI-042, vol.1, Maio/1998.

M.M.Toyama, H.E.Toma e K. Araki, “Filmes Montados eletrostaticamente de Porfirazinas Supramoleculares”- Anais da *22ª Reunião Anual* da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Calda - MG, QI- 188, vol.1, Maio/1999.

M.M.Toyama, H.E.Toma e K. Araki, “Propriedades Fotoeletroquímicas dos Filmes de Porfirazinas Supramoleculares montados eletrostaticamente”- Anais da 23^a *Reunião Anual* da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Calda - MG, QI- 129, vol.1, Maio/2000.

M.M.Toyama, F.M.Engelmann, H.E.Toma, M.Y.Matsumoto e K. Araki, “Síntese e Caracterização das Supermoléculas de Cobalto e Zinco-tetra(3,4-piridil)porfirazina contendo Quatro Grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^{+}$ ”- Anais da 24^a *Reunião Anual* da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Calda - MG, QI- 99, vol.1, Maio/2001.

H.E.B. Viana, H. Winnischofer, A.S.R. Junior, M.M.Toyama, F.M.Engelmann, H.E.Toma e K. Araki, “Nova Porfirina Supramolecular contendo complexos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ”- Anais da 24^a *Reunião Anual* da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Calda - MG, QI- 94, vol.1, Maio/2001.

9a Foresight Conference on Molecular Nanotechnology, Santa Clara, California, E.U.A., Novembro , 2001 -Toma H.E., Araki K., Toyama M.M. e Demets G.J.- F."Supramolecular assemblies of polymetallic porphyrins and porphyrins for molecular electronics and devices."

M.M. Matsumoto, M.M.Toyama, H.E.Toma, “Propriedades espectroeletroquímicas de complexos metal-porfirazínicos supramoleculares”, 10^a *Simpósio de Iniciação Internacional Científica da USP*, 6 a 8 de novembro de 2002, “Campus”da USP de São Carlos, SP.

M.M.Toyama, F.M. Engelmann, I. Mayer, M.Y Matsumoto, K. Araki, H.E. Toma, “Propriedades Fotofísicas de Novas Espécies Supramoleculares Baseadas em Sistemas Porfirazínicos”, *Workshop “Terapia Fotodinâmica: Complexos de Moléculas Fotoativas e suas Aplicações . Aspectos Físicos, Químicos, Biológicos e Médicos”*, 27 a 30 de Novembro, PDT2002, São Pedro, SP

PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS

K.Araki, A.L.Araújo, M.M.Toyama, M.Franco, C.M.N.Azevedo, L.A.Angnes, H.E.Toma, "Spectroscopic and Eletrochemical study of Tetrapyridylporphyrin Modified with Four Bis-(1,10-phenanthroline)chlororutenium(II) Complexes", *J. Porphyrins and Phthalocyanines* 2: (6) 467-472 , 1998.

M.M. Toyama, K. Araki, H.E. Toma, "Absorption And Luminescence Spectra Of Tetra(3-Pyridyl) Porphyrizine: A Convergent Spectroscopic Method For The Elucidation Of Association Reactions In Solution", *Spect. Lett*, 31, 5, 1065-1074, 1998.

M.M.Toyama, M. Franco, L.H. Catalani, K.Araki, H.E.Toma, " Eletrochemical and Photochemical Properties of (3,4-Pyridil)Porphyrizine Modified with Four [Ru(bipy)]⁺ Complexes", *J. Photochem. Photobiol.* , A118, 1, 11-17, 1998.

M.M.Toyama, G.J.F.Demets, K.Araki, H.E.Toma, " Highly Conductive Electrostatically Assembled Porphyrizine Films", *Electrochemistry Communications*, 2, 1, 749-753, 2000.

K. Araki, H. Winnischofer, H. E. B. Viana, M.M. Toyama, F.M. Engelmann, I. Mayer, A. L. B. Formiga, H.E. Toma, "Enhanced Electrocatalytic Activity of a Manganese Porphyrin Covalently Linked to Four [Ru(bipy)₂(OH₂)]²⁺ Groups", *Journal of Electroanalytical Chemistry* (submetido).

REFERÊNCIAS

- 1)Lehn, J.-M. *Angewandte Chemie (international edition in English)* **1988**, 27, 89.
- 2)Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*; VCH: New York, 1995.
- 3)Balzani, V.; Scandola, F. *Supramolecular Photochemistry*; Ellis Horwood: New York, 1991.
- 4)Boulas, P. L.; Gómez-Kaifer, M.; Echegoyen, L. *Angewandte Chemie Int. Ed.* **1998**, 37, 216.
- 5)Atwood, J. J. R.; Davies, J. E.; Macnicol, D. D. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Pergamon-Elsevier: New York, 1996.
- 6)Ramamurthy, V.; Schanze, K. S. *Organic and Inorganic Photochemistry*; 1st ed.; Marcel Dekker:, 1998; Vol. 2.
- 7)Ramamurthy, V.; Schanze, K. S. *Multimetallic and Macromolecular Inorganic Photochemistry*; 1st ed.; Marcel Dekker: New York, 1999; Vol. 4.
- 8)Toma, H. E.; Araki, K. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 196, 307.
- 9)Astruc, D. *Eletron Transfer and Radical Process in Transition-Metal Chemistry*; VCH:, 1995.
- 10)Balzani, V.; Ceroni, P.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Puntoriero, F.; Serroni, S. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 219–221, 545.
- 11)Bignozzi, C. A.; Chiorboli, C.; Indelli, M. T.; Scandola, M. A. R.; Varani, G.; Scandola, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 7872.
- 12)Heath, G. A.; Yellowlees, L. J. *J. C. S. Chem. Comm.* **1981**, 287.

- 13)Kalyanasundaram, K. *Coordination Chemistry Reviews* **1982**, 46, 159.
- 14)Ji,L.-N.; Liu,J.-G.; Ye, B.-H. *Materials Science and Engineering* **1999**, C 10, 51.
- 15)Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*; Kluwer Academic Publishers: Switzerland, 1993; Vol. 14.
- 16)Kumar, C. V.; Barton, J. K.; Gould, I. R.; Turro, N. J.; Houtem, J. V. *Inorganic Chemistry* **1988**, 27, 648.
- 17)Bard, A. J. *Integrated Chemical System - A Chemical Approach to Nanotechnology*; 1st ed.; John Wiley & Sons: New York, 1994.
- 18)Crandall, B. C. *Nanotechnology - Molecular Speculations on Global Abundance*; MIT Press: Boston, 1997.
- 19)Bruce, D. W.; O'Hare, D. *Inorganic Materials*; John Wiley: New York, 1992.
- 20)Whitesides, G. M.; Love, J. C. *Scientific American* **2001**, 285, 33.
- 21)Boal, A. K.; Ilhan, F.; DeRouchey, J. E.; Thurn-Albrecht, T.; Russell, T. P.; Rotello, V. M. *Nature* **2000**, 404, 746.
- 22)Jakob, M.; Levanon, H. *NanoLetters* **2003**, 3, 353.
- 23)Lon A. Porter, J.; Choi, H. C.; Schmeltzer, J. M.; Ribbe, A. E.; Elliott, L. C. C.; Buriak, J. M. *Nano Letters* **2002**, 2, 1369.
- 24)Coe, S.; Woo, W.-K.; Bawendi, M.; Bulovic, V. *Nature* **2002**, VOL 420, 800.
- 25)Scho, J. H.; Meng, H.; Bao, Z. *Nature* **2001**, 413.
- 26)Cobden, D. H. *Nature* **2001**, 409, 32.
- 27)Zhang, F.; Nyberg, T.; Ingana, O. *Nano Letters* **2002**, 2, 1373.
- 28)Yao, Z.; Postma, H. W. C.; Balents, L.; Dekker, C. *Nature* **1999**, 402.
- 29)Zhong, Z.; Qian, F.; Wang, D.; Lieber, C. M. *Nano Letters* **2003**, 3, 343.

- 30) Zhitenev, N. B.; Erbe, A.; Meng, H.; Bao, Z. *Nanotechnology* **2003**, *14*, 254.
- 31) Park, J.; Pasupathy, A. N.; Goldsmith, J. I.; Chang, C.; Yaish, Y.; Petta, J. R.; Rinkoski, M.; Sethna, J. P.; Abrun, H. C. D.; McEuen, P. L.; Ralph, D. C. *Nature* **2002**, *417*, 722.
- 32) Toma, H. E.; Cipriano, C. *Electroanal. Chem.* **1989**, *263*, 313.
- 33) Toma, H. E.; Cunha, C. J. *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1632.
- 34) Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P. *Journal of Chemical Research(s)* **1995**, 134.
- 35) Nikólaou, S.; Toma, H. E. *Polyhedron* **2001**, *20*, 253.
- 36) Chaves-Gil, T. E.; Faria, D. L. A. d.; Toma, H. E. *Vibrational Spectroscopy* **1998**, *16*, 89.
- 37) Araki, K.; Araujo, A. L.; Toyama, M. M.; Franco, M.; Azevedo, C. M. N.; Angnes, L.; Toma, H. E. *Journal of Porphyrins & Phthalocyanines* **1998**, *2*, 467.
- 38) Araki, K.; Silva, C. A.; Toma, H. E.; Catalani, L. H.; Medeiros, M. H. G.; Mascio, P. D. *J. Inorganic Biochemistry* **2000**, *78*, 269.
- 39) Araki, K.; Losco, P.; Engelmann, F. M.; Winnischofer, H.; Toma, H. E. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2001**, *142*, 25.
- 40) Araki, K.; Dovidauskas, S.; Winnischofer, H.; Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E. *J. Electroanalytical Chemistry* **2001**, *498*, 152.
- 41) Araki, K.; Angnes, L.; Toma, H. E. *Advanced Materials* **1995**, *7*, 554.
- 42) Araki, K.; Santos, P. S.; Oliveira, L. F. C. D.; Toma, H. E. *Spec. Lett.* **1995**, *28*, 119.
- 43) Dovidauskas, S.; Toma, H. E.; Araki, K.; Sacco, H. C.; Iamamoto, Y. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *305*, 206.
- 44) Toma, H. E.; Araki, K.; Silva, E. O. *Monatshefte für Chemie* **1998**, *129*, 975.
- 45) Toma, H. E.; Araki, K. *J. Chem. Res.* **1990**, *S*, 82.
- 46) Araki, K.; Toma, H. *Inorganica Chimica Acta* **1990**, *179*, 293.

- 47) Toyama, M. M.; Araki, K.; Toma, H. E. *Spectr. Letters* **1998**, *31*, 1065.
- 48) Toyama, M. M.; Franco, M.; Catalani, L. H.; Araki, K.; Toma, H. E. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1998**, *118*, 11.
- 49) Toyama, M. M.; Demets, G. J. F.; Araki, K.; Toma, H. E. *Electrochemistry Communications* **2000**, *2*, 749.
- 50) Toma, H. E.; Araki, K.; Toyama, M. M.; Demets, G. J. F. *Supramolecular Assemblies of Polymetallic Porphyrins and Porphyrazines for Molecular Electronics and Devices*: Santa Clara, California, E.U.A, 2001.
- 51) Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. *Phthalocyanines Properties and Applications*; VCH: New York, 1993; Vol. 2.
- 52) Hollebone, B. R.; Stillman, M. J. *M.C.D. Spectra of Metallophthalocyanines* **1978**, *74*, 2107.
- 53) Henriksson, A.; Ross, B.; Sundbom, M. *Theoret. Chim. Acta (Berlim)* **1972**, *27*, 303.
- 54) Henriksson, A.; Sundbom, M. *Theoret. Chimica. Acta* **1972**, *27*, 212.
- 55) Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138.
- 56) Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. *Phthalocyanines Properties and Applications*; VCH: New York, 1989; Vol. 1.
- 57) Ough, E.; Nyokong, T.; Creber, K. A. M.; Stillman, M. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2724.
- 58) Nyokong, T.; Gasyna, Z.; Stillman, M. J. *Inorg. Chem.* **1986**, *26*, 1087.
- 59) McHugh, A. J.; Gouterman, M.; Charles Weiss, J. *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1972**, *24*, 346.
- 60) Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*; 1st ed.; Elsevier: New York, 1968; Vol. monograph 1.
- 61) Wohrle, D.; Gitzel, J.; Okura, I.; Aono, S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1985**, 1171.
- 62) Mack, J.; Stilman, M. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 413.

- 63)Cory, M. G.; Hirose, H.; Zerner, M. C. *Inorganic Chemistry* **1995**, 34, 2969.
- 64)Barrett, P. A.; Linstead, R. P.; Tuey, G. A. P.; Robertson, J. M. *J. Chem. Soc.* **1939**, 1809.
- 65)Platt, J. R. *J. Opt. Soc. Am.* **1953**, 43, 252.
- 66)Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. *Phthalocyanines Properties and Applications*; VCH: New York, 1993; Vol. 3.
- 67)Lipskier, J. F.; Tran-Thi, T. H. *Inorg. Chem.* **1992**, 32, 722.
- 68)Kobayashi, N.; Lever, A. B. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7433.
- 69)Geiger, D. K.; Kelly, C. A. *Inorganica Chimica Acta* **1988**, 154, 137.
- 70)Martin, P.; M.Gouterman; Pepich, B. V.; Renzoni, G. E.; Schindele, D. C. *Inorg. Chem.* **1990**, 30, 3305.
- 71)Nostrum, C. F. v.; Benneker, F. B. G.; Brussaard, H.; Kooijman, H.; Veldman, N.; Spek, A. L.; Schoonman, J.; Feiteres, M. C.; Nolte, R. J. M. *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 959.
- 72)Agar, E.; Sasmaz, S.; Akdemir, N.; Keskin, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2087.
- 73)Sibert, J. W.; Baumann, T. F.; Williams, D. J.; White, A. J. P.; Barret, A. G. M.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10487.
- 74)Tran-Thi, T.-H. *Coordination Chemistry Reviews* **1997**, 160, 53.
- 75)Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. *Pure appl. Chem.* **1965**, 11, 371.
- 76)Wright, J. D. *Molecular Cristals*; Cambridge University Press: Cambridge, 1995.
- 77)Dodsworth, E. S.; Lever, A. B. P.; Seymour, P.; Leznoff, C. C. *Journal of Physical Chemistry* **1985**, 89, 5698.
- 78)Brett, A. M.; Brett, C. M. A. *Eletroquímica - Princípios, métodos e aplicações*; Livraria Almedina:, 1996.

- 79) Simon, J.; Sirlin, C. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1625.
- 80) Casstevens, M.; Samok, M.; Pflieger, J.; Prasad, P. N. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 2019.
- 81) Oekermann, T.; Schlettwein, D.; Jaeger, N. I.; Wohrle, D. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **1999**, *3*, 444.
- 82) Oekermann, T.; Schlettwein, D.; Jaeger, N. I. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *462*, 222.
- 83) Schlettwein, D.; Kaneko, M.; Yamada, A.; Wohrle, D.; Jaeger, N. I. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 1748.
- 84) Schlettwein, D.; Karmann, E.; Oekermann, T.; Yanagi, H. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 4697.
- 85) Schlettwein, D.; Oekermann, T.; Yoshida, T.; Tochimoto, M.; Minoura, H. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *481*, 42.
- 86) Araki, K.; Angnes, L.; Azevedo, C. M. N.; Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *397*, 205.
- 87) Aizawa, M. *IEEE Engineering in Medicine end Biology* **1994**, *13*, 94.
- 88) Angnes, L.; Azevedo, C. M. N.; Araki, K.; Toma, H. E. *Analytica Chimica Acta* **1996**, *329*, 91.
- 89) Bouvet, M.; Guillaud, G.; Leroy, A.; Maillard, A.; Spirkovitch, S.; Tournilhac, F. G. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2001**, *73*, 63.
- 90) Bouvet, M.; Leroy, A.; Simon, J.; Tournilhac, F.; Guillaud, G.; P. Lessnickc; Maillard, A.; Spirkovitch, S.; Debliquy, M.; Haan, A. D.; Decroly, A. *Sensors and Actuators B* **2001**, *72*, 86.
- 91) Drain, C. M.; Hupp, J. T.; Suslick, K. S.; Wasielewski, M. R.; Chen, X. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2002**, *6*, 243.

- 92)Guillaud, G.; Simon, J.; Germain, J. P. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *180*, 1433.
- 93)Oekermann, T.; Yoshida, T.; Schlettwein, D.; Sugiura, T.; Minoura, H. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, *3*, 3387.
- 94)Schlettwein, D.; Jaeger, N. I. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 3333.
- 95)Schlettwein, D.; Meyer, J. P.; Jaeger, N. I. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **1999**, *3*, 611.
- 96)Pfeiffer, M.; Beyer, A.; Plonnigs, B.; Nollau, A.; Fritz, T.; Leo, K.; Schlettwein, D.; Hiller, S.; Wohrle, D. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, *63*, 83.
- 97)Wohrle, D.; Meissner, D. *Advanced Materials* **1991**, *3*, 129.
- 98)Wohrle, D.; Kreienhoop, L.; Schnurpfeil, G.; Elbe, J.; Tennigkeit, B.; Hiller, S.; Schlettwein, D. *Journal of Materials Chemistry* **1995**, *5*, 1819.
- 99)Maitrot, M.; Guillaud, G.; Boudjema, B.; Andre, J. J.; Strzelecka, H.; Simon, J.; Even, R. *Chemical Physics Letters* **1987**, *133*, 59.
- 100)Madru, R.; Guillaud, G.; Alsadoun, M.; Maitrot, M.; Schunck, J. P. *Chemical Physics Letters* **1990**, *168*, 41.
- 101)Yoshida, R. W.; Yoshida, T.; Schlettwein, D.; Tsukatani, K.; Yanagi, H.; Kaneko, M.; Minoura, H. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2000**, *4*, 112.
- 102)Yanagi, H.; Tsukatami, K.; Yamauchi, H.; Ashida, M. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1942.
- 103)Bedioui, F.; Devynck, J.; Bied-Charreton, C. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 30.
- 104)Curran, D.; Crimshaw, J.; Perera, S. D. *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 391.
- 105)Kampas, F. J.; Yamashita, K.; Fajer, J. *Nature* **1980**, *284*, 40.
- 106)Elbeqqali, O.; Alsadoun, M.; Guillaud, G.; Gamoudi, M.; Benkaddour, M.; Skal, A. S.; Maitrot, M. *Journal of Applied Physics* **1991**, *69*, 3670.

- 107)Fu, Y.; Jayaraj, K.; Lever, A. B. P. *Langmuir* **1994**, *10*, 3837.
- 108)Gamoudi, M.; Elbeqqali, O.; Benkaddour, M.; Alsadoun, M.; Guillaud, G.; Miloua, F.; Khelifa, B.; Elourzaz, L.; Jardin, C. *Journal De Physique Iii* **1991**, *1*, 1993.
- 109)Palacin, S. *Advances in Colloid and Interface Science* **2000**, *87*, 165.
- 110)Roberts, G. G.; M.C.Petty; Fowler, M. T.; Thomas, N. J. *Thin Solid Films* **1985**, *132*, 113.
- 111)Shnurfheil, G.; Worle, D. *Thin Solid Films* **1992**, *213*, 285.
- 112)Schultz, H.; Lehmann, H.; Rein, M.; Hanack, M. *Structure and Bonding* **1990**, *74*, 40.
- 113)Tran-Thi, T.; Palacin, S.; Clergeot, B. *Chemical Physics Letters* **1989**, *157*, 92.
- 114)Araki, K.; Wagner, M. J.; Wrighton, M. S. *Langmuir* **1996**, *12*, 5393.
- 115)Araki, K.; Toma, H. E. *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 1577.
- 116)Azevedo, C. M. N.; Araki, K.; Toma, H. E.; Angnes, L. *Analytica Chimica Acta* **1999**, *387*, 175.
- 117)Rocha, J. R. C.; Demets, G. J. F.; Bertotti, M.; Araki, K.; Toma, H. E. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *526*, 69.
- 118)Rocha, J. R. C. d.; Angnes, L.; Bertotti, M.; Araki, K.; Toma, H. E. *Analytica Chimica Acta* **2002**, *452*, 23.
- 119)Dolphin, D. *Biochemistry A*; Academic Press: New York, 1979; Vol. Vol. VI.
- 120)Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Macpherson, A. N.; Lopez, A.; Degraziano, J. M.; Gouni, I.; Bittersmann, E.; Seely, G. R.; Gao, F.; Nieman, R. A.; Ma, X. C. C.; Demanche, L. J.; Luttrull, D. K.; Lee, S. J.; Kerrigan, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11141.
- 121)Voet, D.; Voet, J. G. *Biochemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1990.
- 122)Wasielowski, M. R. *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 435.

- 123)Bonnett, R. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 19.
- 124)Henderson, B. W.; Dougherty, T. J. *Photochem. Photobiol.* **1992**, 55, 145.
- 125)Angelika; Beck, G.; Bachor, R.; Akgun, N.; Gschwend, M. H.; Steiner, R. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **1996**, 36, 127.
- 126)Ochsner, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology* **1996**, 32, 3.
- 127)Webber, J.; Luo, Y.; Crilly, R.; Fromm, D.; Kessel, D. *Journal of Photochemistry and Photobiology* **1996**, 35, 209.
- 128)Ben-Hur, E.; Rosenthal, I. *Photochem. Photobiol.* **1986**, 43, 615.
- 129)Ben-Hur, E.; Green, M.; Prager, A.; Kol, R.; Rosenthal, I. *Photochem. Photobiol.* **1987**, 46, 651.
- 130)Carvlin, M. J.; Fiel, R. J. *Nucleic Acids Research* **1983**, 11, 6121.
- 131)Gantchev, T. G.; Ali, H.; Lier, J. E. v. *Eur. J. Biochem.* **1993**, 217, 371.
- 132)Lukyanets, E. A. *J. Porphyrins Phthalocyanine* **1999**, 3, 424.
- 133)Spikes, J. D.; Lier, J. E. v.; Bommer, J. C. *Journal of Photochemistry and Photobiology* **1995**, Chemistry 91A, 193.
- 134)DeRosa, M. C.; Crutchley, R. J. *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 233/234, 351.
- 135)Zhou, C.; Shunji, C.; Jinsheng, D.; Junlin, L.; Jori, G.; Milanesi, C. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **1996**, 33, 219.
- 136)Decréau, R.; Richard, M. J.; Verrando, P.; Chanon, M.; Julliard, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **1999**, 48, 48.
- 137)Hoebeke, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **1995**, 28, 189.
- 138)Merchat, M.; Bertoloni, G.; Giacomini, P.; Villanueva, A.; Jori, G. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **1996**, 32, 153.
- 139)Rodriguez, M. E.; Awruch, J.; Dixelio, L. *Journal of Porphyrins and*

Phthalocyanines **2002**, 6, 122.

140)Macdonald, I. J.; Dougherty, T. J. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2001**, 5, 105.

141)Bedioui, F. *Coordination Chemistry Reviews* **1995**, 144, 39.

142)Beat Steiger, C. S., and Fred C. Anson *Inorganic Chemistry* **1992**, 32, 2107.

143)Lever, A. B. P.; Hempstead, M. R.; Leznoff, C. C.; Liu, W.; Melnik, M.; Nevin, W. A.; Seymour, P. *Pure & Appl. Chem.* **1986**, 58, 1467.

144)Meunier, B. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411.

145)Radyushkina, K. A.; Tarasevich, M. R.; Radina, M. V. *Russian Journal of Electrochemistry* **1997**, 33, 1.

146)Steiger, B.; C.Shi; Anson, F. C. *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 2107.

147)Tryk, D. A.; Fujishima, A.; Honda, K. *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 2363.

148)Leznoff, C. C.; Lam, H.; Marcuccio, S. M.; Nevin, W. A.; Janda, P.; Kobayashi, N.; Lever, A. B. P. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1987**, 699.

149)Abel, E. W.; Pratt, J. M.; Whelan, R. *J. C. S. Dalton* **1976**, 54, 509.

150)Onuki, J.; Medeiros, M. H. G.; Araki, K.; Toma, H. E.; Catalani, L. H.; Mascio, P. D. *Photochem. Photobiol.* **1996**, 63, 272.

151)Araki, K. *PiridilPorfirinas Supermoleculares Como Interfaces Eletroquímica e Fotoquímica - Tese de Livre Docência*; USP: São Paulo, 2000, pp 164.

152)Brach, P. J.; Grammatica, S. J.; Ossanna, O. A.; Weinberger, L. *J. Heterocycl. Chem* **1970**, 7, 1403.

153)Decréau, R.; Chanon, M.; Julliard, M. *Inorganica Chimica Acta* **1999**, 293, 80.

154)Ferencz, A.; D.Neher; Wegner, G.; Viaene, L.; Schryver, F. C. D. *Chem. Phys. Letters* **1995**, 245, 23.

- 155)Gok, Y.; Yildiz, S. Z. *Polyhedron* **1997**, *16*, 2335.
- 156)Fernández, D. A.; Awruch, J.; Dicelio, L. E. *J. Photochemistry and Photobiology B: Biology* **1997**, *41*, 227.
- 157)Jiang, J.; Lau, R. L. C.; Chan, T. W. D.; Mak, T. C. W.; Ng, D. K. P. *Inorganica Chimica Acta* **1997**, *255*, 59.
- 158)Kudrevich, S. V.; Lier, J. E. v. *Coordenation Chemistry Reviews* **1996**, *156*, 163.
- 159)Sakamoto, K.; Okumura, E. O. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **1999**, *3*, 634.
- 160)Trombach, N.; Hild, O.; Schlettwein, D.; Wohrle, D. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 879.
- 161)Sielcken, O. E.; Tilborg, M. M. v.; Roks, M. F. M.; Hendricks, R.; Drenth, W.; Nolte, R. J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *109*, 4261.
- 162)Gaspard, S.; Thu-Hoa; Tran-Thi J. *Chem. Soc. Perkin Trans.* **1989**, *II*, 383.
- 163)Tomoda, H.; Saito, S.; Ogawa, S.; Shiraishi, S. *Chemistry Letters* **1980**, 1277.
- 164)Tomoda, H.; Saito, S.; Shiraishi, S. *Chemistry Letters* **1983**, 313.
- 165)Baumann, F.; Bienert, B.; Rösch, G.; Volmann, H.; Wolf, W. *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 133.
- 166)Borodkin, V. F. *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* **1958**, *31*, 813.
- 167)Sullivan, B. P.; Conrad, D.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3640.
- 168)Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Belser, P.; Zelewsky, A. V. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
- 169)Toyama, M. M. *Síntese e Propriedades de Supermoléculas de Piridilporfirazinas Polimetálicas - Dissertação de Mestrado*; Universidade de São Paulo: São Paulo, 1998, pp 99.
- 170)Araki, K.; Toma, H. E. *Journal of Photochemistry and Photobiology* **1994**, *83A*, 245.

- 171) Ough, E. A.; Gasyna, Z.; Stillman, M. J. *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 2301.
- 172) Araki, K. *Propriedades Supramoleculares de porfirinas polinucleares - Tese de Doutorado*; Universidade de São Paulo: São Paulo, 1994, pp 171.
- 173) Mack, J.; Kobayashi, N.; Leznoff, C. C.; Stilman, M. J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5624.
- 174) Mack, J.; Stilman, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1292.
- 175) Louati, A.; Meray, M. E.; André, J. J.; Simon, J.; Kadish, K. M.; Gross, M.; Giraudeau, A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1175.
- 176) Richoux, M.-C.; Abou-Gamra, Z. M. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *118*, 115.
- 177) Vlierberge, B. V.; Yang, M. Z.; Sauvage, F. X.; Backer, M. G. d.; Chapput, A. *Spectrochimica Acta* **1986**, *42A*, 1133.
- 178) Braterman, P. S.; Song, J.-I. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4678.
- 179) Braterman, P. S.; Song, J.-I.; Peacock, R. D. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 555.
- 180) Toma, H. E.; Araki, K. *J. Coord. Chem.* **1993**, *30*, 9.
- 181) Tse, Y.-H.; Janda, P.; Lever, A. B. P. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 384.
- 182) Akopov, A. S.; Berezin, B. D.; Bykova, V. V. *Translated from Teoreticheskaya i Éksperimental' naya Khimiya* **1979**, *15*, 458.
- 183) Kudrevich, S. V.; Galpern, M. G.; Luk'yanets, E. A.; Lier, J. E. v. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 508.
- 184) Smith, T. D.; Livcrness, J.; Taylor, H.; Pilbrow, J. R.; Sinclair, G. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1391.
- 185) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; Copyright: California, 1991.
- 186) Ferraudi, G.; Muralidharam, S. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1369.
- 187) Langlois, R.; Ali, H.; Brasseur, N.; Wagner, J. R.; Lier, J. E. V. *Photochem. Photobiol.* **1986**, *44*, 117.

- 188)Review, Y. *Photochem. Photobiol.* **1986**, 43, 691.
- 189)Junqueira, H. C.; Severino, D.; Dias, L. G.; Gugliotti, M. S.; Baptista, M. S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4, 2320.
- 190)Dhami, S.; Phillips, D. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, 100, 77.
- 191)BeheraU, G. B.; Mishra, B. K.; Behera, P. K.; Panda, M. *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, 82, 1.
- 192)Scolaro, L. M.; Castriciano, M.; Romeo, A.; Patanè, S.; Cefalì, E.; Allegrini, M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2453.
- 193)Rossi, S.; Ristori, S.; Pozzi, G.; Martini, G. *Inorganica Chimica Acta* **1998**, 272, 274.
- 194)Zelina, J. P.; Njue, C. K.; Rusling, J. F.; Kamau, G. N.; Masila, M.; Kibugu, J. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **1999**, 3, 188.
- 195)Rollmann, L. D.; Iwamoto, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1455.
- 196)Hochstrasser, M.; Kasha, M. *Photochemistry and Photobiology* **1964**, 3, 317.
- 197)Ohtsuka, T.; Hikita, T.; Nango, M. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 438, 105.
- 198)Newcomb, T. P.; Godfrey, M. R.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7078.
- 199)Newcomb, T. P.; Godfrey, M. R.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 223.
- 200)Palmer, S. M.; Stanton, J. L.; Jaggi, N. K.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A.; Schwartz, L. H. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2040.
- 201)Marks, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 857.
- 202)Finklea, H. O. *Semiconductor Electrodes*; Elsevier: Amsterdam, 1988.
- 203)Heller, A. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 154.

- 204)Memming, R. *Topics in Current Chemistry* **1994**, 169, 106.
- 205)Parkinson, B. *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 431.
- 206)Schlettwein, D.; Jaeger, N. I.; Wohrle, D. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1991**, 95, 1526.
- 207)Schlettwein, D.; Armstrong, N. R.; Lee, P. A.; Nebesny, K. W. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A-Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1994**, 252, 453.
- 208)Karmann, E.; Meyer, J. P.; Schlettwein, D.; Jaeger, N. I.; Anderson, M.; Schmidt, A.; Armstrong, N. R. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1996**, 283, 283.
- 209)Lyons, M. E. G. *Electroactive Polymer Electrochemistry*; 1st ed.; Plenum Press: New York and London, 1994; Vol. Part 1: Fundamentals.
- 210)Schlettwein, D.; Armstrong, N. R. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 11771.
- 211)Meyer, J. P.; Schlettwein, D. *Advanced Materials For Optics and Electronics* **1996**, 6, 239.
- 212)Watanabe, M.; Sano, K.-i.; Inoue, M.; Takagi, T.; Nakao, T.; Yokota, K.; Takada, J. *Applied Surface Science* **1998**, 663.
- 213)Butler, M. A. *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 1914.
- 214)Winnischofer, H.; Lima, S. S.; Araki, K.; Toma, H. E. *Anal. Chim. Acta* **2003**, 380, 97.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1- ESTRUTURA DE CRIPTATOS QUE RECONHECEM CÁTIOS (A) E ÂNIOS (B); ESTRUTURA DO METALORECEPTOR BIS-PORFIRINA (C)	10
FIGURA 2- ESQUEMA REPRESENTATIVO DA AUTO-CONSTRUÇÃO DE UM COMPLEXO CILÍNDRICO MULTICOMPONENTE (R=GRUPOS METILAS OU FENILAS) E ALGUNS HELICATOS	11
FIGURA 3 - ESTRUTURA POLIMÉRICA DE COMPLEXOS DE TRANS-ALQUINIL PALÁDIO(II), FORMANDO UM FIO MOLECULAR.....	12
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE UM DENDRÍMERO DECANUCLEAR DE UNIDADES DE RU(II) BASE.....	13
FIGURA 5 - SIMBOLOGIA UTILIZADA NA REPRESENTAÇÃO DOS DIFERENTES METAIS E LIGANTES (À ESQUERDA). REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DE TETRÂMEROS CONSTITUÍDOS POR RU(II) E OS(II) (À DIREITA): (A) TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA DA PERIFERIA PARA O CENTRO , (B) CENTRO-PERIFERIA , (C) E (D) OUTROS PADRÕES DE DIRECIONAMENTO DE ENERGIA.	13
FIGURA 6 – ARRANJO PENTAMÉRICO EM ESTRELA DE PORFIRINAS, EM QUE HÁ TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA DAS ZN-PORFIRINAS PERIFÉRICAS EM DIREÇÃO A REGIÃO CENTRAL DA PORFIRINA BASE-LIVRE (EFEITO ANTENA).	14
FIGURA 7 - (A) IMAGENS DE MICROSCOPIA DE VARREDURA DE ELÉTRONS POR EMISSÃO DE CAMPO (FE-SEM) DO DISPOSITIVO P-N DE NANOFIOS CRUZADOS DE GaN. A BARRA DE ESCALA É DE 2µm. (B) IMAGENS FE-SEM DO CRESCIMENTO DE NANOFIOS NO PLANO C DE UM SUBSTRATO DE SAFIRA. A BARRA DE ESCALA É DE 10µm. (C) ESPECTROS EL OBTIDOS COM INJEÇÃO DE CORRENTE DE 61, 132, 224, E 344 nA, RESPECTIVAMENTE. (DETALHE) IMAGEM DE EMISSÃO DA JUNÇÃO CRUZADA DE NANOFIOS.	17
FIGURA 8 – (A) ESTRUTURA DO µ-{TRIS(BIPIRAZINA)RUTÊNIO(II)}HEXAKIS{PENTACIANO FERRATO}; (B) ESTRUTURA SUPRAMOLECULAR DE UM CLUSTER TRIGONAL DE RUTÊNIO; (C) ESTRUTURA DO COMPLEXO POLIMETALADO DA MESO-TETRAPIRIDILPORFIRINA.....	19
FIGURA 9 - NA PARTE SUPERIOR DA FIGURA, A ESTRUTURA DA ZINCO-FTALOCIANIANA (ZnPC) MOSTRANDO O ANEL INTERNO CORRESPONDENTE A UM POLIENO CÍCLICO; E ABAIXO, O DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES (ESQUERDA) E DE NÍVEIS DE ESTADO (DIREITA) MOSTRANDO TRANSIÇÕES DE UM ELÉTRON SEGUNDO O MODELO DE GOUTERMAN (280-1000 nm). AS SETAS REPRESENTAM AS TRANSIÇÕES POLARIZADAS NO PLANO X/Y (LINHA CHEIA) E Z (LINHA TRACEJADA).	22
FIGURA 10 - FORMAS ISOMÉRICAS DA 3,4-TETRA(PIRIDIL)PORFIRAZINA.	23
FIGURA 11 - A ESTRUTURA DE UM POLÍMERO CONSTITUÍDO POR FTALOCIANINAS COFACIAIS LIGADAS EM PONTE ATRAVÉS DE LIGANTES HETEROCÍCLICOS (L)	24
FIGURA 12 – UM MODELO SIMPLIFICADO DE DESDOBRAMENTO EXCITON DA BANDA Q ENTRE DUAS MOLÉCULAS MPC NUMA DISPOSIÇÃO (A) COFACIAL, (B) “EIXO A EIXO” E (C) INCLINADO. AS TRANSIÇÕES PERMITIDAS SÃO REPRESENTADAS POR SETAS VERTICAIS SIMPLES. AS SETAS HORIZONTAIS SIMPLES REPRESENTAM AS TRANSIÇÕES DE FASE. NOTE QUE OS ESTADOS FUNDAMENTAIS DO MONÔMERO E DO DÍMERO SÃO COLOCADAS NO MESMO NÍVEL DE ENERGIA POR SIMPLIFICAÇÃO.	26
FIGURA 13 - ESPECTROS DA ESPÉCIE MONOMÉRICA (A) E DIMÉRICA (B) DA TETRA (3,4-PIRIDIL)PORFIRAZINA BASE-LIVRE (H ₂ TPyPz) GERADOS POR CÁLCULOS ITERATIVOS, COM CONSTANTE DE AGREGAÇÃO IGUAL A 4,0 x 10 ⁵ MOL ⁻¹ . DM ³ . (C) ESPECTROS ELETRÔNICOS DA H ₂ TPyPz EM TRIFLUOROETANOL, VARIANDO-SE A CONCENTRAÇÃO DE 0,37 A 82,0 µM, EM QUE PODE SE OBSERVAR O EFEITO DA AGREGAÇÃO PRESENTE MESMO A BAIXAS CONCENTRAÇÕES.	27
FIGURA 14 - ESTRUTURA COFACIAL DA H ₂ TPyPz OBTIDA POR GEOMETRIA DE OTIMIZAÇÃO.	27
FIGURA 15 - ESTRUTURA RESULTANTE DA ASSOCIAÇÃO DE M(TPPS) E M(TRPyP) FORMANDO UM PAR-IÔNICO.....	29
FIGURA 16 - ESTRUTURA DO PROTÓTIPO DA NOVA SUPERMOLÉCULA BASEADA NA TETRAPIRIDILPORFIRAZINA.(M= 2H OU METAL)	31
FIGURA 17 - ESPECTRO ELETRÔNICO DA ZNTPyPz DE CONCENTRAÇÃO 1,34 x 10 ⁻⁵ MOL ⁻¹ .DM ³ , EM SOLUÇÃO DE HCL DILUÍDO 1 MOL ⁻¹ .DM ³	46

FIGURA 18– ESPECTRO ELETRÔNICO (DECONVOLUÍDO) DO COMPLEXO $H_2TPyPzTRU$ EM SOLUÇÃO DE ETANOL, DE CONCENTRAÇÃO $2,6 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	47
FIGURA 19 -ESPECTRO ELETRÔNICO DA $ZnTPyPz[Ru(BIPY)_2Cl]_4(TFMS)_4$ DE CONCENTRAÇÃO $4,68 \times 10^{-6} \text{ M}$ EM ETANOL.	48
FIGURA 20 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO COMPLEXO $H_2TPyPzTRU$ ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) EM DMF, PERCLORATO DE TETRA-ETILAMÔNIO($TEAClO_4$)= $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, VELOCIDADES DE VARREDURA DE 50, 100 E 200 mV.s^{-1}	52
FIGURA 21 - MUDANÇAS ESPECTROSCÓPICAS EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO REGISTRADAS PARA O COMPLEXO $H_2TPyPzTRU$ ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) EM DMF, $TEAClO_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, INICIANDO EM 0,5 V, MOSTRANDO EM (A) A OXIDAÇÃO INICIAL NO CENTRO DA PORFIRAZINA EM 0,9 V; (B) A SUCESSIVA OXIDAÇÃO DO COMPONENTE DO RUTÊNIO EM 1,30 V; (C) A PRIMEIRA REDUÇÃO DA PORFIRAZINA EM -0,88 V; (D) A SEGUNDA EM -1,20 V E A REDUÇÃO DA BIPYRIDINA EM -1,7 V.	53
FIGURA 22 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DO COMPLEXO $ZnTPyPzTRU$ ($1,53 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) EM DMF, PERCLORATO DE TETRAETILAMÔNIO($TEAClO_4$)= $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, VELOCIDADES DE VARREDURA DE 20, 50, 100 E 200 mV.s^{-1}	54
FIGURA 23 – VOLTAMETRIA CÍCLICA (LINHA CHEIA) E DE PULSO DIFERENCIAL (EM NEGRITO E TRACEJADO) DE UMA SOLUÇÃO $1,53 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ DO COMPLEXO $ZnTPyPz[Ru(BIPY)_2Cl]_4(TFMS)_4$ EM DMF. UTILIZANDO COMO ELETRÓLITO SUPORTE $TEAClO_4$ $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, VARREDURA EM SENTIDO ANÓDICO DO DPV, VELOCIDADE DE VARREDURA DE 20 mV/s	55
FIGURA 24 - MUDANÇAS ESPECTROSCÓPICAS EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO REGISTRADAS PARA O COMPLEXO $ZnTPyPzTRU$ ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) EM DMF, $TEAClO_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, DE 0,5 V A 1,15 V, MOSTRANDO A OXIDAÇÃO DO COMPONENTE DE RUTÊNIO E O FENÔMENO DE DISSOCIAÇÃO- π DO DÍMERO.	57
FIGURA 25 - MUDANÇAS ESPECTROSCÓPICAS EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO REGISTRADAS PARA O COMPLEXO $ZnTPyPzTRU$ ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) EM DMF, $TEAClO_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, DE 0,50 V A -0,45 V MOSTRANDO A FORMAÇÃO DA PORFIRAZINA ÂNION RADICAL	58
FIGURA 26 - MUDANÇAS ESPECTROSCÓPICAS EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO REGISTRADAS PARA O COMPLEXO $ZnTPyPzTRU$ ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) EM DMF, $TEAClO_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, DE -0,50 V E -0,80 V MOSTRANDO A FORMAÇÃO DA PORFIRAZINA DIÂNION RADICAL E O DESAPARECIMENTO DA MONOÂNION.	59
FIGURA 27 - MUDANÇAS ESPECTROSCÓPICAS EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO REGISTRADAS PARA O COMPLEXO $ZnTPyPzTRU$ ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) EM DMF, $TEAClO_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, DE -0,80 V E -1,375 V MOSTRANDO A FORMAÇÃO DA BIPYRIDINA ÂNION RADICAL.	60
FIGURA 28 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO, EMISSÃO E EXCITAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO $5,1 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$ DO COMPLEXO BASE-LIVRE $H_2TPyPzTRU$, EM ETANOL A 298 K.	63
FIGURA 29 - ESPECTROS DE EMISSÃO EXCITANDO-SE NAS VÁRIAS TRANSIÇÕES NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL, E ESPECTRO DE EXCITAÇÃO CORRESPONDENTE (NO DETALHE), REPERE NA INTENSIFICAÇÃO DA BANDA LARGA DAS MLCT'S INTENSIFICADAS, MOSTRANDO O E FEITO ANTENA, DE UMA SOLUÇÃO $5,1 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$ DO COMPLEXO BASE-LIVRE $H_2TPyPzTRU$, EM ETANOL A 77 K.	63
FIGURA 30 – ESPECTROS DE EMISSÃO DA ESPÉCIE $H_2TPyPzTRU$ EM DMF E ETANOL, À TEMPERATURA AMBIENTE, MOSTRANDO A SUPRESSÃO DA FLUORESCÊNCIA COM A MUDANÇA DE SOLVENTE.	65
FIGURA 31 – ESPECTROS ELETRÔNICOS DA ESPÉCIE $H_2TPyPzTRU$ ($3,9 \mu\text{M}$) EM ETANOL, DMF E ÁGUA, MOSTRANDO EFEITO DE SOLVENTE E DE ASSOCIAÇÃO NESSA SUPERMOLÉCULA.	65
FIGURA 32 - DIAGRAMA QUALITATIVO DE JABLONSKI DOS ESTADOS EXCITADOS SINGLETES E TRIPLETES DA ESPÉCIE $H_2TPyPzTRU$, ONDE AS SETAS TRACEJADAS CORRESPONDEM A CONVERSÕES INTERSSITEMAS, AS SETAS CHEIAS A DECAIMENTOS RADIATIVOS, AS SETAS EM ZIGUE-ZAGUE A DECAIMENTOS NÃO-RADIATIVOS (CONVERSÃO INTERNA), E FINALMENTE AS DUPLAS SETAS MOSTRAM A PROXIMIDADE DESSES ESTADOS ENVOLVIDOS (QUASE TERMICAMENTE EQUILIBRADOS), QUE PODEM SOFRER INVERSÃO NA ORDEM RELATIVA DE ENERGIA, SUPRIMINDO O ESTADO EMISSOR Q (SINGLETE).	66
FIGURA 33 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO, Δ ABSORÇÃO E DIFERENCIAL (SOMA) DE UMA SOLUÇÃO $2,6 \mu\text{M}$ DO COMPLEXO $H_2TPyPzTRU$ EM ACETONITRILA, CARACTERIZANDO O ESTADO T_1 DA PORFIRAZINA.	67

- FIGURA 34 - GRÁFICOS CINÉTICOS ILUSTRANDO O DECAIMENTO DO ESTADO TRIPLETE DA DA $H_2TPyPzTRU$, E COMPORTAMENTO DE SUPRESSÃO DE PRIMEIRA ORDEM EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO OXIGÊNIO MOLECULAR, EM SOLUÇÃO DE ACETONITRILA, $T=298\text{ K}$ 68
- FIGURA 35 - DECAIMENTO DA LUMINESCÊNCIA MONITORADO A 1270 NM, CARACTERÍSTICO DE ESPÉCIES 1O_2 GERADAS POR FLASH-PHOTOLYSIS DA $H_2TPyPzTRU$ ($2,0\text{ }\mu\text{MOL. DM}^{-3}$) EM SOLUÇÃO DE ACETONITRILA SATURADA COM OXIGÊNIO. 69
- FIGURA 36 - ABSORTIVIDADE MOLAR DAS $H_2TPyPzTRU$ E $ZnTPyPzTRU$ (A ESQUERDA) E EMISSÃO DA BASE LIVRE (DIREITA) DE UMA SOLUÇÃO DE ACETONITRILA DESAERADA. 71
- FIGURA 37 - EVOLUÇÃO DO ESPECTROS DE ELETRÔNICOS (EXTERNO) E DA ABSORBÂNCIA EM 717 NM (INTERNO) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE $H_2TPyPzTRU$ 72
- FIGURA 38 - VARIAÇÃO DO ESPECTRO DE ELETRÔNICO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE $10,0\text{ }\mu\text{M}$ (CONSTANTE) DE $ZnTPyPzTRU$ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SDS (DE 0 A $0,13\text{ mM}$ (A) E DE $6,6$ A $13,12\text{ mM}$ (B)). 73
- FIGURA 39 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA $9,7\text{ }\mu\text{M}$ (CONSTANTE) DA $ZnTPyPzTRU$ COM [SDS] VARIANDO DE $5,7$ A $12,14\text{ mM}$ 73
- FIGURA 40 - VARIAÇÃO DO ESPECTRO DE ELETRÔNICO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE $8,1\text{ }\mu\text{M}$ (CONSTANTE) DE $H_2TPyPzTRU$ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SDS (DE 0 A $0,23\text{ mM}$ (A) E DE $3,3$ A $31,5\text{ mM}$ (B)). 74
- FIGURA 41 - (A) ESTRUTURAS DAS ESPÉCIES $H_2TPyPzTRU$ E $CuTSPc$; (B) ESPECTROS ELETRÔNICOS DA TITULAÇÃO DO COMPLEXO $H_2TPyPz[Ru^{II}(BIPY)_2CL]_4(TFMS)_4$, CONCENTRAÇÃO $2 \times 10^{-6}\text{ MOL/DM}^3$, COM A ADIÇÃO DE ALÍQUOTAS DE $5\text{ }\mu\text{L}$ DE UMA SOLUÇÃO $130 \times 10^{-6}\text{ MOL/DM}^3$ DE FTALOCIANINA TETRASULFONADA DE COBRE; (C) EM DESTAQUE O GRÁFICO ESTÁ INDICANDO A FORMAÇÃO DE UM PAR IÔNICO 1:1. 78
- FIGURA 42 - A CONSTRUÇÃO DE UM FILME $H_2TPyPz/CuTSPc$ SOBRE ITO ACOMPANHADO POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS. DETALHE: ABSORBÂNCIA A 298 NM VERSUS O NÚMERO DE BICAMADAS. 80
- FIGURA 43 - ESTRUTURA RESULTANTE DA ASSOCIAÇÃO DE $TPyPzTRU$ E $TSPc$ FORMANDO UM PAR-IÔNICO. 81
- FIGURA 44- VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DO ELETRODO DE ITO MODIFICADO COM $H_2TPyPzTRU$ ($\Gamma = 1,42 \times 10^{-10}\text{ MOL/CM}^2$), A VELOCIDADES DE VARREDURA VARIÁVEL, EM SOLUÇÃO AQUOSA DE $LiTFMS$ $0,1\text{ MOL/DM}^3$ 82
- FIGURA 45 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DO ELETRODO DE ITO MODIFICADO COM $H_2TPyPzTRU/CuTSPc$ ($\Gamma = 1,38 \times 10^{-10}\text{ MOL/CM}^2$), A VELOCIDADES DE VARREDURA VARIÁVEL, EM SOLUÇÃO AQUOSA DE $LiTFMS$ $0,1\text{ MOL/DM}^3$ 83
- FIGURA 46 - MULTICAMADAS EMPILHADAS DE $H_2TPyPzTRU/CuTSPc$ MOSTRANDO OS POSSÍVEIS CAMINHOS DE CONDUÇÃO DENTRO DO FILME. 84
- FIGURA 47 - O VC DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO(GC) MODIFICADO COM $H_2TPyPzTRU/CuTSPc$ ($\Gamma = 3,8 \times 10^{-10}\text{ MOL.CM}^{-2}$ OU 7 BICAMADAS) NUMA SOLUÇÃO $0,25\text{ M}$ DE $LiTFMS$, TAMPÃO ACETATO $0,05\text{M}$, $pH=4,7$, NA PRESENÇA DE $5,5 \times 10^{-3}\text{ M}$ DE $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 85
- FIGURA 48 - O VC DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO(GC) MODIFICADO COM $H_2TPyPzTRU/CuTSPc$ ($\Gamma = 3,8 \times 10^{-10}\text{ MOL.CM}^{-2}$ OU 7 BICAMADAS), NUMA (A) SOLUÇÃO $0,10\text{ M}$ DE $LiTFMS$; (B) SOLUÇÃO $5,0 \times 10^{-3}\text{ M}$ DE $[Fe(CN)_5(NH_3)]^{3-}$; (C) SOLUÇÃO $5,2 \times 10^{-3}\text{ M}$ DE $[Fe(CN)_5(MEPZ)]^{2-}$. OS VC'S FORAM CORTADOS, MAS O ZERO DE CORRENTE PARA CADA UM ESTÁ INDICADO PELAS LINHAS PONTILHADAS. 87
- FIGURA 49 - O VC DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO(GC) MODIFICADO COM $H_2TPyPzTRU$ ($\Gamma = 3,3 \times 10^{-10}\text{ MOL.CM}^{-2}$) NUMA (A) SOLUÇÃO $0,10\text{ M}$ DE $LiTFMS$; (B) SOLUÇÃO $5,0 \times 10^{-3}\text{ M}$ DE $[Fe(CN)_5(NH_3)]^{3-}$; (C) SOLUÇÃO $5,2 \times 10^{-3}\text{ M}$ DE $[Fe(CN)_5(MEPZ)]^{2-}$ 88
- FIGURA 50 - GRÁFICOS DE NYQUIST DO ELETRODO DE ITO MODIFICADO COM $H_2TPyPzTRU$ ($\Gamma = 2,2 \times 10^{-10}\text{ MOL.CM}^{-2}$), A UM POTENCIAL DE $0,95\text{ V}$ (NO DETALHE) E $0,60\text{V}$, DE 1 HZ TO 100 KHZ EM SOLUÇÃO AQUOSA DE $LiTFMS$ $0,1\text{ MOL/DM}^3$ 89
- FIGURA 51 - GRÁFICOS DE NYQUIST DO ELETRODO DE ITO MODIFICADO COM $H_2TPyPzTRU/CuTSPc$ ($\Gamma = 2,3 \times 10^{-10}\text{ MOL.CM}^{-2}$ OU 5 BICAMADAS), A UM POTENCIAL DE $0,95\text{ V}$ E $0,60\text{ V}$ (NO DETALHE), DE 1 HZ TO 100 KHZ EM SOLUÇÃO AQUOSA DE $LiTFMS$ $0,1\text{ MOL.DM}^{-3}$. OS PONTOS DOS GRÁFICOS (•) E AS LINHAS (—) CORRESPONDEM AOS DADOS EXPERIMENTAIS E SIMULADOS, RESPECTIVAMENTE. 90

FIGURA 52 – CIRCUITO TIPO Randles simulado para o espectros de impedância a 0,95 V, onde R_s é a resistência da solução, R_{ct1} e R_{ct2} são as resistências de transferência de carga, C_{dl} é a capacitância da dupla camada, L é um indutor e C_{lf} é uma capacitância de baixo campo.	90
FIGURA 53 – Resposta fotoeletroquímica de eletrodos GC modificados com $H_2TPyPzTRU$ (topo) e $H_2TPyPzTRU/CuTsPc$ (abaixo) ($\Gamma = 7,5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ ou 14 bicamadas) numa solução aquosa de $LiTFMS$ 0,10 M, saturada com oxigênio molecular; ON/OFF indica o início das etapas de irradiação/escuro. (potencial aplicado de -0,20 V vs. EPH)	95
FIGURA 54 – Imagem de um filme de $H_2TPyPzRu$ obtida por MAC Mode (AFM).	96
FIGURA 55 - Imagem do filme constituído de uma bicamada de $H_2TPyPzRu/CuTsPc$ obtida por MAC Mode (AFM).	97
FIGURA 56 – Comparação entre o espectro de fotocorrente e de absorção do filme formado pelo par $H_2TPyPzRu/CuTsPc$ (5 bicamadas, em condições semelhantes ao da FIGURA 53).	98
FIGURA 57 - Variação do quadrado da densidade de fotocorrente em função do potencial aplicado para o par redox $O_2/O_2^{\cdot -}$.	99
FIGURA 58 - Diagrama simplificado de níveis de energia para o filme de $H_2TPyPzRu/CuTsPc$ em contato com o par redox $O_2/O_2^{\cdot -}$.	100
FIGURA 59 - Fotocorrente catódica gerada sob irradiação durante 60 segundos (ON/OFF), e num intervalo de 20 segundos cada, fotoresposta obtida por cronoamperometria do filme $H_2TPyPzRu/CuTsPc$ em contato com o par redox I_2/I .	101
FIGURA 60 - Curva corrente-potencial do filme $H_2TPyPzRu/CuTsPc$ em contato com o par redox I_2/I , obtida por voltametria de varredura de linear.	102
FIGURA 61 - Variação do quadrado da densidade de fotocorrente em função do potencial aplicado para o par redox I_2/I .	103
FIGURA 62 - Diagrama simplificado de níveis de energia para o filme de $H_2TPyPzRu/CuTsPc$ em contato com o par redox I_2/I .	103
FIGURA 63 - Diagrama de Nyquist e Bode $ Z $ (no detalhe) do filme de $H_2TPyPzRu/CuTsPc$ (5 bicamadas) obtidas no experimento de EIS, na presença (círculos) ou ausência de luz (quadrados) num potencial aplicado de zero volts, na ausência de oxigênio.	104
FIGURA 64 - Espectro eletrônico da $CuTPyPz[Ru(bipy)_2Cl]_4(TFMS)_4$ de concentração $4,6 \times 10^{-6} \text{ M}$ em etanol.	107
FIGURA 65 - Voltamogramas cíclicos do complexo $CuTPyPzTRU$ ($2,83 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, perclorato de tetraetilamônio ($TEAClO_4$) $= 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, velocidades de varredura de 20, 50, 100 e 200 mV.s^{-1} .	108
FIGURA 66 – Voltametria cíclica (linha cheia) e de pulso diferencial (em negrito e tracejado) de uma solução $2,83 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo $CuTPyPz[Ru(bipy)_2Cl]_4(TFMS)_4$ em DMF. Utilizando como eletrólito suporte $TEAClO_4$ $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, varredura em sentido anódico do DPV, velocidade de varredura de 20 mV/s .	109
FIGURA 67 - Mudanças espectroeletróquímicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo $CuTPyPzTRU$ ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $TEAClO_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, de 0,50 a 1,07 V, mostrando a oxidação do componente de rutênio e o fenômeno de dissociação do dímero.	110
FIGURA 68 - Mudanças espectroscópicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo $CuTPyPzTRU$ ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $TEAClO_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, de 0,50 V a -0,20 V mostrando a formação da porfirazina ânion radical.	111
FIGURA 69 - Mudanças espectroscópicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo $CuTPyPzTRU$ ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $TEAClO_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, de -0,20 V a -0,58 V mostrando a formação da porfirazina diânion radical e o desaparecimento da monoânion.	112
FIGURA 70 - Mudanças espectroscópicas em função do potencial aplicado registradas para o complexo $CuTPyPzTRU$ ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) em DMF, $TEAClO_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, de -0,58 V a -0,80 V mostrando a formação da porfirazina triânion radical e o desaparecimento da diânion.	112

FIGURA 71 - MUDANÇAS ESPECTROELETROQUÍMICAS EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO REGISTRADAS PARA O COMPLEXO CUTPyPzTRU ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) EM DMF, $\text{TEAClO}_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, DE $-0,80 \text{ V}$ A $-1,20 \text{ V}$ MOSTRANDO A FORMAÇÃO DA PORFIRAZINA TETRAÂNION RADICAL E O DESAPARECIMENTO DA TRIÂNION.	113
FIGURA 72 - MUDANÇAS ESPECTROSCÓPICAS EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO REGISTRADAS PARA O COMPLEXO ZNTPyPzTRU ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) EM DMF, $\text{TEAClO}_4 = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, DE $-0,80 \text{ V}$ A $-1,375 \text{ V}$ MOSTRANDO A FORMAÇÃO DA BIPIRIDINA ÂNION RADICAL E O DESAPARECIMENTO DA ESPÉCIE TETRAÂNION DA PORFIRAZINA.	113
FIGURA 73 - ACOMPANHAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DAS SUCESSIVAS DEPOSIÇÕES DA CUTPyPzTRU/CUTSPc SOBRE ITO. NO DETALHE ESTÁ PLOTADO A RELAÇÃO LINEAR DA ABSORBÂNCIA EM 685 nm <i>VERSUS</i> O NÚMERO DE DEPOSIÇÕES.	115
FIGURA 74 - VC DE UM ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM FILME DE CUTPyPzTRU/CUTSPc (3 DEPOSIÇÕES, $\Gamma = 1,86 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$). VELOCIDADES DE VARREDURA INDICADAS NO GRÁFICO, NaNO_3 $0,5 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,5$. NO DETALHE É MOSTRADO A RELAÇÃO LINEAR DA INTENSIDADE DE CORRENTE DO PICO ANÓDICO <i>VERSUS</i> A VELOCIDADE DE VARREDURA.	116
FIGURA 75 - DIAGRAMA DE NYQUIST DO EXPERIMENTO DE EIS COM ELETRODO DE MODIFICADO COM FILME ($\Gamma = 1,86 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) EM $0,97 \text{ V}$ (PRÓXIMO DO $E_{1/2}$) . NO DETALHE DIAGRAMA DE NYQUIST DO EXPERIMENTO DE EIS EM $0,72 \text{ V}$. NaNO_3 $0,5 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,5$	116
FIGURA 76 - VOLTAMOGRAMA RDE DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM FILME DE CUTPyPzTRU/CUTSPc ($\Gamma = 1,86 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) EM SOLUÇÃO $1,96 \times 10^{-3} \text{ M}$ DE NO_2^- , $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, NaNO_3 $0,5 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,5$. AS VELOCIDADES ANGULARES ω ESTÃO MOSTRADAS NO GRÁFICO.	118
FIGURA 77 - GRÁFICOS DE A) LEVICH E B) KOUTECKY-LEVICH GERADOS A PARTIR DOS VALORES DE CORRENTE LIMITE DOS VOLTAMOGRAMAS DE RDE EM CONCENTRAÇÕES DE $0,99$ (QUADRADO), $1,96$ (CÍRCULO), $3,85$ (TRIÂNGULO), $7,41$ (TRIÂNGULO INVERTIDO) E $12,3 \times 10^{-4} \text{ M}$ (LOSANGO) DE NaNO_2 . NOS GRÁFICOS DE KOUTECKY-LEVICH FORAM EFETUADAS REGRESSÕES LINEARES E NOS GRÁFICOS DE LEVICH REGRESSÕES EXPONENCIAIS DE PRIMEIRA ORDEM.	119
FIGURA 78 - GRÁFICO DO COEFICIENTE LINEAR DAS RETAS DE KOUTECKY-LEVICH <i>VERSUS</i> INVERSO DA CONCENTRAÇÃO DE NITRITO.	119
FIGURA 79 - PARÂMETROS CINÉTICOS ENVOLVIDOS EM PROCESSOS ELETRÓDICOS.	122
FIGURA 80 - REPRESENTAÇÃO DE FASORES NO PLANO IMAGINÁRIO.	125
FIGURA 81 - GRÁFICO DE NYQUIST COM O VETOR IMPEDÂNCIA.	126
FIGURA 82 - CIRCUITO DE Randles onde temos CDL: CAPACITÂNCIA DA DUPLA-CAMADA ELÉTRICA, R_s : RESISTÊNCIA DA SOLUÇÃO E R_{ct} : RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA, E Z_w : IMPEDÂNCIA DE Warburg.	127
FIGURA 83 - PARALELO ENTRE AS REPRESENTAÇÕES DE Bode (ESQ.) E DE NYQUIST OU Cole-Cole.	128
FIGURA 84 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O PAR FERROCENO/FERROCÍNIO (A) E PARA O SISTEMA FERRO/FERRICIANETO EM 0 VOLT (B).	129
FIGURA 85 - MODELO SIMPLIFICADO DE LINHA DE TRANSMISSÃO ONDE CADA ELEMENTO X, Y E Z REPRESENTA UM CIRCUITO EQUIVALENTE INDEPENDENTE.	130
FIGURA 86 - ESPECTRO DE NYQUIST NORMAL E DEPRIMIDO, COMUM EM ELETRODOS MODIFICADOS. (A PARTE EM CINZA NÃO APARECE NO ESPECTRO, SERVE PARA ILUSTRAR O QUE ACONTECE COM O SEMI-CÍRCULO DE TRANSF. DE CARGA.)	130
FIGURA 87 - OS EFC EM DIAGRAMAS DE NYQUIST.	132