UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

OBTENÇÃO E PROPRIEDADES DE *MESO* TETRA(PIRIDIL)PORFIRINAS
SUPERMOLECULARES E DOS NANOMATERIAIS OBTIDOS POR MONTAGEM
ELETROSTÁTICA CAMADA POR CAMADA

ILDEMAR MAYER
Tese de Doutorado

Prof.^o. Dr. KOITI ARAKI
Orientador

SÃO PAULO

“Obtenção e propriedades de *meso* tetra(piridil)porfirinas supramoleculares e dos nanomateriais obtidos por montagem eletrostática camada por camada”

ILDEMAR MAYER

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(a) por:

Prof. Dr. KOITI ARAKI
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

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

Prof. Dr. LÚCIO ANGNES
IQ – USP

Prof. Dr. OSVALDO ANTONIO SERRA
FFCL RP - USP

Prof. Dr. MARGOS NOGUEIRA EBERLIN
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
03 DE AGOSTO 2005

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida.

“Uma longa jornada começa com um primeiro passo”

À meus Pais, Ildo e Maria Jacinta, pela compreensão, carinho e apoio em todos esses anos de estudos longe de casa.

“Obrigado, meus Pais, por orientarem e zelarem meus caminhos feitos de lutas e incertezas, mas também de muitas esperanças e sonhos”

À Carol, pelo companheirismo, carinho e compreensão.

“O simples fato de uma pessoa existir já é importante, mas a plenitude é encontrada no momento em que outro Ser percebe sua existência”

Ao Prof. Dr. Koiti Araki, pela amizade, orientação e incentivo.

“A ciência é uma aventura de toda a raça humana para aprender a viver e talvez a amar o universo onde se encontra. Ser uma parte dele é compreender, é conhecer-se a si próprio, é começar a sentir que existe dentro do homem uma capacidade muito superior à que ele pensava ter e uma quantidade infinita de possibilidades humanas” Isidor I. Rabi

Ao amigo Fábio M. Engelmann, pela amizade, proveitosas e produtivas colaborações, discussões e cafezinhos durante os últimos quatro anos.

Ao Herbert, Genebaldo, Makoto, André Formiga, Márcio e Marcelo pelas colaborações. Aos colegas Juliano, Luiz, Sérgio, Ronaldo, Jéferson, Vitor, Leonardo, Leia, Rebeca, Aline, Michele, Izilda, Anamaria, Fernanda e Régis pela amizade e convivência.

Aos professores que, desde o ensino fundamental até a graduação, contribuíram para a minha formação científica. Aos Prof^{os}. do IQ-USP, Henrique Toma, Denise de Oliveira, Vera Regina, Ana Maria, Dalva Lúcia e Pedro V. de Oliveira, pela contribuição à minha pós-graduação. Ao Prof. Gianluca e Paola Cório pelas sugestões na qualificação.

Aos grandes amigos da casa do estudante da UFSM, Leocir, Jéferson, Loidemar, Vantoir, Marciel, Rudimir e Adriano Lentz, pelos jogos de futebol, “churrascadas” e “carteados”.

Aos Prof^{os}. Maurício Baptista, Marcos N. Eberlin, Atsuhiko Osuka e Hiroyuki Furuta, pelas produtivas colaborações.

Aos demais colegas e amigos da USP e UFSM.

Ao CNPq pelo pela bolsa e apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para essa tese, meus sinceros agradecimentos.

A todos dedico:

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer” Albert Einstein

SUMÁRIO

I – INTRODUÇÃO	12
I.a: Química Supramolecular	13
I.b: Porfirinas e Metaloporfirinas	16
I.b.1 – Propriedades Estruturais.....	16
I.b.2 – Propriedades Fotofísicas e Fotoquímicas	18
I.b.3 – Propriedades Redox	20
I.c: Sítios Ativos Naturais.....	22
I.c.1 – Heme.....	22
I.c.2 – Clorofilas e Cobalaminas	23
I.d: Novos Materiais	25
I.d.1 – Sistemas Quadrado-Planares	25
I.d.2 – Ligações de Hidrogênio	27
I.d.3 – Empilhamento π	28
I.d.4 – Formação de Filmes	29
I.e: Sensoriamento Molecular	31
II – PARTE EXPERIMENTAL	38
II.a: Reagentes e Solventes	38
II.b: Técnicas e Equipamentos Utilizados	38
II.c: Sínteses	42
II.c.1 – $H_2(3-TPyP)$	42
II.c.2 – $M(3-TPyP)$	42
II.c.3 – $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	43
II.c.4 – $H_2(3-TRPyP)$ e $M(3-TRPyP)$	43
III – ESPECTROMETRIA DE MASSAS	46
III.a: $H_2(3-TPyP)$	48
III.b: $H_2(3-TRPyP)$	49
III.c: $Zn(3-TRPyP)$	51
III.d: $Ni(3-TRPyP)$	56
III.e: $Co(3-TRPyP)$	60
III.f: $Mn(3-TRPyP)$	65
IV – ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	72
IV.a: Espectros Eletrônicos de Absorção	73
IV.b: Espectros Eletrônicos de Emissão.....	75
IV.c: Titulação Ácido-Base	77
IV.d: Ligação Axial	79

V – VOLTAMETRIA CÍCLICA	83
V.a: H ₂ (3-TRPyP).....	85
V.b: Zn(3-TRPyP)	88
V.c: Ni(3-TRPyP).....	89
V.d: Co(3-TRPyP).....	90
V.e: Mn(3-TRPyP)	92
V.f: Mn(3-TRAPyP).....	93
V.g: Fe(3-TRPyP).....	95
VI – ESPECTROELETROQUÍMICA	98
VI.a: H ₂ (3-TRPyP)	99
VI.b: Zn(3-TRPyP).....	102
VI.c: Ni(3-TRPyP)	105
VI.d: Co(3-TRPyP).....	106
VI.e: Mn(3-TRPyP).....	110
VI.f: Mn(3-TRAPyP)	112
VI.g: Fe(3-TRPyP)	113
VII – FILMES	116
VII.a: K ₄ [Fe(CN) ₆]	120
VII.b: Filmes de H ₂ (TRPyP), Zn(TRPyP) e Ni(TRPyP).....	124
VII.b.1 – Oxidação de Nitrito em pH 6,8	127
VII.b.2 – Oxidação de Sulfito em pH 6,8.....	128
VII.b.3 – Oxidação e Redução de Nitrito em pH 4,7	130
VII.b.4 – Oxidação e Redução de Sulfito em pH 4,7	131
VII.b.5 – Detecção Simultânea de Nitrito e Sulfito em pH 6,8.....	133
VII.c: Filmes de Co(TRPyP)	134
VII.d: Filmes de Mn(TRPyP) e Mn(TRAPyP).....	139
VII.e: Filmes de Fe(TRPyP).....	142
VIII – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	149
IX – CURRICULUM VITAE	152
X – BIBLIOGRAFIA	153

LISTA DE ABREVIATURAS, FÓRMULAS E SÍMBOLOS

M(TPP)
meso tetrafenilporfirina

M(4-TPyP)
meso tetra(4-piridil)porfirina

M(3-TPyP)
meso tetra(3-piridil)porfirina

M(4-TPPS)
meso tetrafenilporfirina sulfonada

CuTSPc
Ftalocianina de cobre tetrassulfonada

M(4-TMPyP)
meso tetra(4-metilpiridínio)porfirina

AN	Acetonitrila
DMF	N,N'-dimetilformamida
MeOH	Metanol
ϵ	absortividade molar
bipy	4,4'-bipiridina
DCM	Diclorometano
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Orbital molecular vazio de menor energia
EPH ou SHE	Eletrodo padrão de hidrogênio
VC	Voltametria cíclica
ECV	Eletrodo de carbono vítreo
$E_{1/2}$	Potencial de meia-onda
E_{pc}	Potencial de pico catódico
E_{pa}	Potencial de pico anódico
TEAClO ₄	Perclorato de tetraetilamônio
Γ	Concentração superficial de sítios ativos
DMA	N,N'-dimetilacetamida
DMSO-d ⁶	Dimetilsulfóxido deuterado
D ₂ O	Água deuterada
acetona-d ⁶	Acetona deuterada
CDCl ₃ -d ⁶	Clorofórmio deuterado
ESI-MS	Espectrometria de massas com ionização por “ <i>electrospray</i> ”
CID	Dissociação induzida por colisão com gás inerte

RESUMO

Uma nova série de metaloporfirinas supermoleculares não-planares foi obtida por meio de automontagem coordenativa de *meso* tetra(3-piridil)porfirinas e complexos de rutênio polipiridina ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$). Suas propriedades estruturais e eletrônicas foram investigadas por espectroscopia eletrônica, espectrometria de massas, voltametria cíclica e espectroeletrólítica. As influências do acoplamento eletrônico e da mudança da geometria molecular também foram avaliados, tanto no estado gasoso quanto em solução, e os resultados, comparados com a série de isômeros planares obtidos através da coordenação de complexos de rutênio polipiridina as *meso* tetra(4-piridil)porfirinas. Nanomateriais eletrostaticamente montados, camada por camada, com derivados aniônicos de porfirinas e ftalocianinas foram elaborados. As propriedades eletrocatalíticas dos mesmos foram investigadas, frente a substratos de interesse como nitrito e sulfito. Efeitos supramoleculares conformacionais e eletrônicos foram observados, tanto em solução quanto nos filmes dos nanomateriais porfirínicos supramoleculares. Verificou-se também, uma influência significativa do pH e do íon metálico coordenado à porfirina nos processos de oxidação e de redução de nitrito e de sulfito.

ABSTRACT

A new series of nonplanar supermolecular metalloporphyrins have been obtained by coordinative self-assembly of *meso*-tetra(3-pyridyl)porphyrins and ruthenium complexes such as $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ and $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$. The electronic and structural properties have been investigated by electronic spectroscopy, mass spectrometry, cyclic voltammetry, and spectroelectrochemistry. The effects of the electronic coupling and molecular geometry on the molecular and nanomaterials properties were investigated in the gas phase and in solution. All results were compared with that obtained for the planar isomers obtained by the coordination of four $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]$ groups to the *meso*-tetra(4-pyridyl)porphyrins. New nanomaterials were obtained by layer-by-layer electrostatic assembly of those supermolecular cationic porphyrins and tetrasulfonated porphyrins or phthalocyanines. The electrocatalytic properties were investigated for nitrite and sulfite. Electronic and supramolecular conformational effects were observed for those species in solution and in films of the nanomaterials. Moreover, a significant effect of the pH and of the transition metal ion coordinated to the porphyrin ring on the electrocatalytic activity were also observed.

I – INTRODUÇÃO

Desde a formação das primeiras civilizações que se têm relatos com o aparecimento do *Homo Sapiens* (300.000 anos), *Homo Sapiens Sapiens* (125.000 anos) e mesmo das mais recentes surgidas após o fim da última idade do gelo (10.000 anos atrás), o homem, como um ser dotado de capacidade intelectual e de razão, esteve sempre preocupado e interessado em entender o mundo ao seu redor. Com seu espírito crítico e de discernimento, ele sempre buscou aliar os fatos observados em seu ambiente a hipóteses para explicá-los e interpretá-los de forma coerente conforme o modo de pensar em sua época. Assim, foram surgindo os avanços tecnológicos e científicos em todas as grandes áreas do conhecimento (exatas, sociais, humanas e saúde). Graças a isso, atualmente estamos colhendo os frutos gerados ao longo das gerações, com melhoramentos de modo a termos uma maior sofisticação e satisfação com os mesmos. Dessa forma, modelando e trabalhando-se todo o conhecimento existente, seja em qualquer área anteriormente exemplificada, novas considerações e perspectivas surgem visando o aprimoramento das mesmas.

Nesse contexto, pode-se discutir mais especificamente *a ciência química*. Analisando sua evolução, percebe-se que na antiga pré-história já eram usados corantes para enfeites e ornamentação de cavernas e que atualmente são conhecidos e caracterizados dentro da classe de pigmentos naturais. Ao mesmo tempo, o surgimento de faíscas e chamas através do atrito e conseqüente reativação através do vento ou sopro, foram fatos marcantes e somente explicados depois de muito tempo. Enfim, em exemplos a história é pródiga, podendo ser citados o uso de substâncias conservantes em cadáveres egípcios (técnicas de mumificação) e o tratamento térmico de metais a fim de se obter características desejadas (resistência e forma). Hoje se sabe que são processos reacionais amplamente usados em indústrias. Mas para isso acontecer, foram necessários muitos estudos e a compilação de informações experimentais, muitas vezes ao longo de milhares de anos, até se estabelecer as conclusões mais próximas da realidade. De fato, as explicações científicas só começaram a surgir nos últimos séculos dentro das diferentes áreas da química.^[1]

I.a: Química Supramolecular

Dentre os inúmeros avanços ocorridos nas mais variadas áreas da química, houve uma especial que mereceu um amplo destaque a partir de 1980, conhecida como *química supramolecular*. A química supramolecular é entendida como a química das interações e comportamentos moleculares (Figura I.1), abrangendo estruturas e funções de entidades com alto grau de complexidade, formadas por associação de espécies químicas individuais ou de uma população das mesmas. As forças atuantes são do tipo não covalentes, tais como ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, atrações eletrostáticas e doador-receptor do tipo ácido-base de Lewis. Esses tipos de forças são essenciais na formação de sistemas do tipo “hóspede-hospedeiro” (comumente denominados “*host-guest*”) e nos processos de agregação. Estes ocorrem espontaneamente (*self-assembly*) devido ao fenômeno definido pela energia e pela informação envolvidas na ligação de um dado substrato por uma molécula receptora, conhecido tradicionalmente como reconhecimento molecular.^[2]

Figura I.1: Esquema demonstrando os estágios, da química molecular à supramolecular^[3].

O avanço da química supramolecular nos seus primórdios se deve principalmente aos trabalhos realizados por Lehn e colaboradores, no final da década de 80, nos quais os principais objetivos eram os fatores determinantes da organização molecular.^[4,5] Dentre eles, encontram-se a estabilidade das espécies formadas e os processos de transformação; a

habilidade em reconhecer, selecionar e especificar, tanto o ambiente quanto os aspectos fundamentais no desenvolvimento e "*design*" de compostos que desempenhassem funções análogas àsquelas observadas nos sistemas biológicos. Assim, atualmente é possível se realizar estudos com enfoque supramolecular, devido principalmente ao fato das técnicas de análise química e física já serem avançadas o suficiente.

Contudo, essa definição clássica de química supramolecular não abrange todos os sistemas considerados, pois confusões ainda são feitas quando se classificam espécies supramoleculares e moléculas grandes. Por causa disso, recentemente surgiu uma definição baseada no grau de interação eletrônica entre os componentes, isto é, novas espécies construídas a partir de subunidades ligadas covalentemente, mas que interagem fracamente.^[6] Isso vem sendo demonstrado a cada dia que passa, através da obtenção de novas *supermoléculas*, cuja designação é atribuída a uma estrutura cujo grau de acoplamento eletrônico entre as unidades constituintes é pequeno. Entretanto, as propriedades de cada uma se conservam nessa nova espécie, interagindo fracamente entre si e conferindo-lhes funções e peculiaridades não observadas nas espécies isoladas. Essas entidades supermoleculares possuem características próprias, desde auto-montagem coordenativa até propriedades de reconhecimento molecular, transformação, transporte e sinalização. Além disso, num sistema molecular altamente organizado, gera-se a possibilidade do surgimento de outras atribuições não menos importantes, como por exemplo a transferência vetorial de elétrons (ou a separação de carga fotoinduzida) e de energia (ou efeito antena). Tais fenômenos são cruciais nos processos de conversão de energia luminosa em química ou elétrica.^[3,6] Com isso, objetiva-se chegar a propriedades que são a interface entre a química, física, biologia, microeletrônica, etc., como armazenamento de carga elétrica, amplificação, chaveamento e retificação.^[7-12] Esse campo interdisciplinar é conhecido como *semioquímica*, onde processos como a geração de sinais moleculares, processamento, transferência, conversão e detecção são fundamentais.

Baseando-se nessas concepções, resultaram inúmeros trabalhos envolvendo supermoléculas inteligentes, projetadas de modo a entender e responder a sinais químicos, para num estágio mais avançado, executar funções predeterminadas, fechando o esquema ilustrado na Figura I.1, onde se chega ao desenvolvimento de dispositivos moleculares e supramoleculares. Como exemplo, pode ser citado o trabalho que culminou em Prêmio

Nobel no ano de 1987 a três pesquisadores^[13-15], no qual foram dados destaque à alta seletividade e especificidade entre estruturas (idéias baseadas no reconhecimento molecular ou interação hospedeiro/hóspede). O trabalho de Charles J. Pedersen com éteres-coroas (Figura I.2A), mostra a elaboração de estruturas capazes de acomodar íons metálicos por meio de interações principalmente eletrostáticas e, modulando-se quimicamente o volume da cavidade central chegar ao reconhecimento molecular de um íon de acordo com o tamanho. Ao mesmo tempo, Donald J. Cram relatava seus resultados sobre as propriedades de reconhecimento quiral, obtidos com derivados de naftil éteres-coroa e criptandos (Figura I.2B), envolvendo complexação de íons maiores, tais como *terc*-butilamônio. Na França, Jean M. Lehn avaliava as propriedades de interação e reconhecimento de moléculas receptoras baseadas em poli-macrocíclicos neutros, catiônicos e aniônicos, derivados substituídos de criptandos e criptofanos (Figura I.2C). Os estudos abordados por Pedersen, Cram e Lehn estavam interligados e eram modelos similares para explicar como os agentes de transportes de íons através das membranas celulares mantinham seu equilíbrio dentro e fora da célula, especificamente para Na^+ e K^+ .

Figura I.2: Exemplos de estruturas hospedeiras estudadas por Pedersen (A = dibenzo-18 coroa-6), Cram (A; B = 2,2,2-criptando) e Lehn (B; C = criptofanos)^[13-15].

Desde então, após a entrada e aprovação das idéias acerca de um ambiente supramolecular, não mais puramente molecular isoladamente, inúmeros pesquisadores têm dado uma grande atenção para a elaboração e construção de novas arquiteturas funcionais. Nesses casos, buscam-se respostas a sinais predeterminados, a partir de interações não-covalentes termodinamicamente reversíveis, tais como as ligações de hidrogênio e

coordenação de íons metálicos, as quais podem induzir a formação de sistemas automontados e de estruturas adequadamente organizadas e funcionalizadas.

I.b: Porfirinas e Metaloporfirinas

A palavra *porfirina* tem origem grega de “*porphura*” e significa “da cor púrpura”. Ainda, lembra a palavra “*porfíria*”, uma doença que causa distúrbios na síntese dos pigmentos vermelhos do sangue, ocasionando problemas mentais. A estrutura macrocíclica da porfirina foi proposta pela primeira vez por Küster em 1912 e só em 1929, Fischer obteve sucesso na síntese a partir de pirrol.^[16] Mas, de um modo geral, as porfirinas têm sido usadas como alicerces para a formação dos mais variados sistemas, desde aqueles mais simples até outros mais organizados e complexos. Baseado em todos os conceitos e idéias anteriormente descritos e relatados, derivados porfirínicos e metaloporfirínicos (Figura I.3), se destacam como bases para a formação de novos sistemas supramoleculares estruturalmente bem definidos e altamente ordenados. Esse fato é explicado em virtude de algumas características intrínsecas das mesmas, que serão discutidas a seguir.

I.b.1 – Propriedades Estruturais

Porfirinas e seus derivados ocorrem amplamente na natureza, desempenhando uma enorme variedade de funções nos sistemas biológicos^[16]. A base estrutural fundamental de uma porfirina é caracterizada pela união de quatro anéis pirrólicos por uma ponte –CH (5,10,15,20), pelas posições α (indicado pelos números 1,4,6,9,11,14,16,19) na Figura I.3A. O macrociclo porfirínico é um sistema aromático com 22 elétrons π , obedecendo a regra de Hückel e apresentando uma geometria “quase” planar. Sua aromaticidade é facilmente evidenciada por experimentos de ¹H-RMN, onde devido ao efeito de anisotropia da corrente de anel da porfirina, os sinais dos prótons na posição *meso* são desblindados e aparecem em campo baixo (8 a 10 ppm), enquanto que os sinais dos prótons ligados aos átomos de nitrogênio internos e blindados aparecem em campo alto (de –2 a –4 ppm). Outra característica interessante é a fácil reação de protonação dos nitrogênios pirrólicos por

adição de vapor de HCl e a coordenação de íons ao anel com concomitante perda dos dois prótons internos^[17,18](Figura I.3B). Note que os íons H^+ competem com os íons metálicos pelos sítios de coordenação, podendo ser removidos quando tratados com ácidos fortes. Tais reações podem ser facilmente acompanhadas pela variação do espectro UV-Vis. Além disso, na presença de agentes redutores pode ocorrer a redução de um pirrol formando a respectiva clorina (Figura I.3C) e/ou a bacterioclorina (Figura I.3D). A porfirina ou metaloporfirina também pode sofrer reações de substituição eletrofílica, onde os carbonos *meso*- (5,10,15,20) e β -pirrólicos (2,3,7,8,12,13,17,18) participam das reações. Nestes casos, o anel porfirínico pode ser modificado com os mais variados substituintes funcionais.

Figura I.3: (A) Base estrutural fundamental de uma porfirina, (B) metaloporfirina, (C) clorina e (D) bacterioclorina^[16].

I.b.2 – Propriedades Fotofísicas e Fotoquímicas

Os derivados porfirínicos são intensamente coloridos. Apresentam um espectro de absorção característico, com uma banda de absorção intensa em torno de 420 nm (absortividade molar $> 1.10^5$) denominada banda B ou Soret, e outras de menor intensidade na faixa de 500 a 700 nm, chamadas de bandas $Q_{y(1-0)}$, $Q_{y(0-0)}$, $Q_{x(1-0)}$ e $Q_{x(0-0)}$ para derivados da base-livre. No caso de derivados metalados ou protonados aparecem duas bandas, ($Q_{(0-0)}$ e $Q_{(1-0)}$) de menor e maior energia, respectivamente. Tal fato é explicado em função do aumento da simetria do anel, segundo o modelo dos quatro orbitais de fronteira de Goutermann^[19]. Variações nos substituintes periféricos do anel porfirínico (posições *meso* ou β) podem causar mudanças na intensidade e no comprimento de onda dessas absorções. A metalação ou a protonação interna do anel porfirínico também mudam o espectro de absorção.

Outro comportamento interessante das porfirinas é que emitem intensamente quando excitadas em quaisquer uma de suas bandas de absorção. Dessa forma, é possível se realizar estudos envolvendo emissão (fluorescência e fosforescência) e excitação, os quais podem ser usados para se obter informações sobre a estrutura eletrônica e a dinâmica dos processos envolvendo os estados excitados singlete S e tripleto T. Estes são melhor visualizados no diagrama de Jablonski simplificado mostrado na Figura I.4. Além disso, conhecendo-se os tempos de vida dos estados excitados singlete e tripleto de menor energia (S_1^* e T_1^*) e as constantes de cruzamento intersistema e decaimentos não-radiativos, o diagrama de Jablonski pode ser elaborado. O estado tripleto tem um tempo de vida relativamente longo, possibilitando a transferência de energia para outras moléculas presentes como o oxigênio molecular, formando-se espécies reativas de oxigênio (oxigênio singlete) e espécies radicalares. Estas, por sua vez, constituem-se poderosos agentes oxidantes capazes de causarem danos ao ambiente que os cerca, como as biomoléculas e organelas celulares^[20] ou mesmo o próprio fotossensibilizador (fotobranqueamento).

Figura I.4: Diagrama de Jablonski simplificado. Os processos não-radiativos foram omitidos para uma melhor visualização^[20].

A fotofísica das porfirinas base-livre ou metatadas com zinco(II), mercúrio(II), cádmio(II) e índio(III), tem sido amplamente estudada com a finalidade de melhor compreender a dinâmica dos estados excitados e também viabilizar possíveis aplicações em tratamentos de doenças (tumores e câncer, por exemplo). Outros derivados que apresentam alta potencialidade para o desenvolvimento de drogas fototerápicas são as porfirinas *N*-confusas, onde um ou dois dos pirróis do anel se encontram invertidas, fazendo com que os seus átomos de nitrogênio fiquem voltados para fora da cavidade porfirínica^[21,22]. Esta subclasse de compostos tem uma química particularmente interessante devido ao fato de serem susceptíveis ao pH do meio e de formarem complexos com íons metálicos em estados de oxidação não convencionais (Ag(III) e Cu(III)), por causa da presença de um ou dois carbânions coordenantes.^[23] As espécies *cis* duplamente *N*-confusas apresentam alto rendimento quântico de formação de oxigênio singlete mas também são oxidados pelo mesmo. Tais características podem ser uma vantagem ao se avaliar o uso em terapia fotodinâmica (PDT), tendo em vista a facilidade de eliminação desses compostos do

organismo.^[24,25] Além dessas, outros estudos realizados com as tetra(4-piridil)porfirinas base-livre $H_2(4-TRPyP)$ e seu derivado de zinco $Zn(4-TRPyP)$, coordenado a quatro grupos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$, mostraram que além de serem luminescentes a temperatura ambiente e a 77 K, são capazes de interagir fortemente com DNA de timo de bezerro e promover danos fotoinduzidos (princípio básico em PDT), comprovado pelos resultados dos estudos mecanísticos (tipo I (radicalar) e tipo II (oxigênio singlete)).^[26-28]

I.b.3 – Propriedades Redox

As metaloporfirinas apresentam uma rica eletroquímica pois além de sofrerem processos de oxidação, podem ser reduzidas a seus respectivos radical ânion e diânion. Além disso, existem processos localizados no íon metálico coordenado ao anel porfirínico. A obtenção e estudos de compostos análogos são uma das áreas de pesquisa de fronteira atual, pois devem levar a uma melhor compreensão dos sistemas macrocíclicos altamente conjugados, bem como a produção de novos materiais que, por exemplo, podem vir a mimetizar funcionalmente as enzimas, como para a ativação e fixação do nitrogênio molecular e para processos catalíticos redox multi-eletrônicos acoplado a transferência de átomos (citocromos).^[29-33] Nesse contexto, a síntese e caracterização de compostos porfirínicos derivados de metais com a possibilidade dos mais variados estados redox, têm recebido considerável atenção. Isto é comprovado pelos inúmeros estudos sobre suas propriedades catalíticas e eletrocatalíticas, principalmente no que se refere aos derivados de manganês e ferro. Essas metaloporfirinas podem facilmente formar espécies do tipo $^{IV}M=O$ e $^{V}M=O$, as quais atuam como catalisadores de transferência de átomos de oxigênio mesmo para substratos orgânicos estáveis como os alcanos, além dos alcenos e outros compostos mais reativos. Tais compostos modelo mimetizam as características dos citocromos P-450 nos organismos vivos, sendo a eficiência e seletividade desses processos de oxidação altamente dependentes do ambiente químico criado pelo macrociclo ao redor do íon metálico central, bem como das características eletrônicas e estéricas das metaloporfirinas. A compreensão dos efeitos eletrônicos e supramoleculares dos substituintes (doadores ou receptores de densidade eletrônica) no anel porfirínico sobre as propriedades catalíticas das reações de funcionalização oxidativa de alcanos e a epoxidação de olefinas, têm recebido destacada importância dentro da química das porfirinas.

Em virtude da facilidade de obtenção, as *meso* tetrafenilporfirinas metaladas com manganês (MnTPP) e ferro (FeTPP) foram extensivamente exploradas como modelos miméticos de citocromo P-450, utilizando-se agentes oxidantes doadores de átomos de oxigênio como iodosilbenzeno, peróxidos, persulfato, etc.).^[34,35] Nesses processos, observou-se que elas são bastante susceptíveis à oxidação, sendo rapidamente decompostas no meio reacional. Assim, substituintes receptores de elétrons como os halogênios foram introduzidos nos anéis pirrólicos e nos substituintes fenila, com o objetivo de aumentar sua resistência à oxidação, bem como para aumentar a atividade catalítica. De fato, os derivados halogenados da MnTPP e FeTPP tendem a ser catalisadores mais eficientes e estáveis, em reações de epoxidação e hidroxilação de substratos orgânicos. Por outro lado, supermoléculas formadas pela coordenação de clusters trinucleares de acetato de rutênio aos nitrogênios piridínicos das *meso* tetrapiridilporfirinas também apresentaram elevada atividade catalítica na oxidação de compostos orgânicos.^[36,37] Apesar dos resultados para a reação de epoxidação de ciclo-octeno tenham sido similares, uma maior atividade e seletividade foram observada para substratos menos reativos como ciclohexano, quando comparado às metaloporfirinas convencionais.

Desse modo, o desenvolvimento de novos catalisadores baseados em manganêsporfirinas tem se mostrado promissor, principalmente para a decomposição de espécies patofisiológicas. Tal fato se deve a sua alta estabilidade e versatilidade química, o que as tornam interessantes modelos para a elaboração de modelos miméticos para a superóxido dismutase e a enzima responsável pela decomposição de peróxinitrito. Sabe-se que a superóxido dismutase é uma metaloenzima que catalisa o desproporcionamento do superóxido em oxigênio molecular e peróxido. Importantes estudos nesse sentido foram realizados por I. Fridovich e colaboradores^[38], que verificaram que uma série de manganês tetrapiridilporfirinas metiladas (Mn(*n*-TPyP) onde *n* = 2, 3 ou 4) apresentam elevada atividade e constantes de velocidade de dismutação da ordem de 10^7 - 10^8 M⁻¹s⁻¹. Também, foi observado que existe uma dependência direta dessa atividade com o potencial redox da Mn(III)P. Estudos similares também foram realizados com as Mn(4-TMPyP), por T. J. Groves e colaboradores^[39], onde mecanismos e constantes da atividade dismutase, além dos produtos formados, foram elucidados para derivados de peróxinitrito e superóxido.

I.c: Sítios Ativos Naturais

I.c.1 – Heme

Derivados de metaloporfirinas são os centros ativos de vários pigmentos naturais, os quais são responsáveis por inúmeras funções. Uma pequena variação estrutural da base porfirínica leva a uma diversidade de funções bioquímicas. Uma das principais funções da porfirina na natureza é acomodar centros metálicos que serão os centros ativos. Modelos sintéticos capazes de catalisar a formação das mais variadas espécies a partir de moléculas simples têm sido relatados por pesquisadores das mais variadas áreas.^[40,41] Em exemplos encontra-se a formação de água a partir de O_2 , reações de hidrólise, oxidação de alcanos e alcenos, etc. E, na maioria dos casos a inspiração se encontra nos seres vivos, onde são encontradas proteínas cujo centro ativo procura-se imitar. Um exemplo são os sítios heme encontrados na hemoglobina, mioglobina, citocromos, catalases e peroxidases.

O papel dos sítios ativos heme das proteínas hemoglobina e mioglobina, centros derivados de ferro(II) protoporfirina IX (Figura I.5), é transportar e armazenar controladamente, respectivamente, o oxigênio nos tecidos da maioria dos animais. A hemoglobina, por exemplo, constitui um sistema sofisticado de transporte de O_2 formada por quatro unidades tetraméricas com estrutura quaternária. Nela, os sítios heme apresentam-se com átomos de ferro (II) situados $\sim 0,6 \text{ \AA}$ para fora do plano porfirínico. Isso se deve a curvatura do grupo porfirínico na direção da ligação mais curta do imidazol terminal da histidina. Assim, quando o oxigênio molecular se liga, o Fe(II) move-se em direção ao plano da porfirina, movimentando todo esse arcabouço protéico. Essa mudança na conformação da proteína leva a um efeito de cooperação, facilitando a ligação das próximas moléculas, gerando espécies com caráter $Fe^{III}-O_2^-$. E, devido a eficiência com que ela se liga e libera controladamente o oxigênio, torna possível o processo de respiração e conseqüente existência de vida celular.^[42] Claro que, em ambos casos, a localização e o ambiente do centro ativo são importantes e fazem toda a diferença. No caso dos transportadores e armazenadores de oxigênio, o sítio heme se encontra dentro de um ambiente hidrofóbico, dificultando o acesso de moléculas polares e facilitando aquelas como O_2 . Além disso, as ligações axiais do tipo imidazol (uma curta e outra longa) fazem com que o potencial redox da heme aumente, impedindo que processos redox ocorram. Em virtude disso, os íons de ferro permanecem em seus estados de oxidação II.

Todavia, nos citocromos, o grupo heme se encontra mais próximo à superfície da proteína e suas posições axiais encontram-se ocupadas, impedindo a coordenação do oxigênio. Esse microambiente favorece a transferência de elétrons, fazendo com o ferro possa comutar reversivelmente entre os estados II e III.

Figura I.5: Representação estrutural do grupo heme (protoporfirina IX) presente na hemoglobina.

I.c.2 – Clorofilas e Cobalaminas

Outro fato que há muitos anos tem sido objeto de intensa pesquisa é o processo de conversão de água e gás carbônico em substâncias de alto teor energético (carboidratos) e oxigênio molecular, utilizando radiação solar como uma fonte de energia. O processo natural é a fotossíntese, no qual moléculas como a clorofila *a* (Figura I.6A) atuam como os sítios fotoquimicamente ativos dentro de um sistema organizado mais complexo presente nos cloroplastos das plantas verdes. Na realidade, trata-se de um complexo dihidroporfirínico de magnésio que em conjunto com outras espécies, absorve intensamente a luz ou a energia de um sistema de moléculas antena eficientemente em praticamente todo o espectro solar. Então, por meio de várias “etapas em cascata” de transferência eletrônica, o equivalente de oxidação chega aos centros de reação em $< 10^{-10}$ s. A eficiência dessa etapa é maior que 90% e depende de como as moléculas de clorofilas estão arranjadas e orientadas. Esses centros são constituídos pelo fotossistema I e o fotossistema II. O primeiro é responsável pela redução de NADP^+ e o segundo pela oxidação da água.^[43] Assim, pensando nessas idéias, compostos modelos continuam sendo desenvolvidos e suas propriedades avaliadas, a fim de melhor entender tais eventos baseados em processos de reconhecimento e transferência eletrônica.^[40]

Por outro lado, a coenzima vitamina B-12 é um exemplo de um composto organometálico contendo cobalto(III) que ocorre naturalmente (Figura IV.6B). Sua base estrutural é uma porfirina modificada chamada de corrina, contendo anéis pirrólicos reduzidos e um carbono metileno ponte a menos, além de um centro metálico de cobalto. Esse íon metálico encontra-se ligado a seis ligantes, onde dois são axiais. Um destes é um grupo 5,6-dimetilbenzimidazol e a outra ligação formada é do tipo carbono-metal (com $-\text{CH}_2$ de um grupo desoxirribose). Esse macrociclo organometálico pode apresentar características interessantes em função de suas propriedades eletrônicas. Por exemplo, devido o centro de cobalto ser eletroquimicamente rico, vários estados redox são modulados e facilmente pode-se obter Co(III) , Co(II) e Co(I) , os quais se comportam como eletrófilo, radical e nucleófilo, respectivamente.^[44,45] E, as funções desempenhadas pelas cobalaminas ou vitamina B-12 relacionam-se principalmente a rearranjos estruturais entre um grupo funcional e um hidrogênio vizinhos (metilmalonil-CoA-mutase) e em reações de metilação (metionina sintetase).^[40,41]

Figura I.6: Representação estrutural de uma molécula de (A) clorofila *a*, presente no sistema fotossintético das plantas verdes e da (B) coenzima da vitamina B-12.

I.d: Novos Materiais

É comum encontrarmos inúmeros trabalhos cobrindo a área de novos materiais baseados em compostos macrocíclicos. Dentre eles, destacam-se os do tipo calixarenos^[46-48], criptandos^[49-53], éteres-coroa^[2,54-56], ciclodextrinas^[57-59], rotaxanos^[56,58,60], criptofanos^[52,53], etc., ou então os resultados da união entre os mesmos^[55,58,59,61-63]. As funções pelos mesmos desempenhadas em sua maioria se relacionam a processos de reconhecimento baseados em interações ácido-base de Lewis. E os resultados obtidos dependem de diferentes conformações e disposições adotadas por determinados grupos espacialmente, facilitando dessa forma a aproximação e interação de um hóspede adequado.

I.d.1 – Sistemas Quadrado-Planares

Além dos exemplos citados, merecem destaque sistemas com maior rigidez e que também tem sido muito investigados, e na sua maior parte envolvem a química de coordenação de metais de transição, em associação com o uso racional dos mais diferentes tipos de ligantes orgânicos e inorgânicos como blocos de montagem. Dentro desses sistemas com menor flexibilidade estrutural, destacam-se as porfirinas *meso* substituídas, principalmente com grupos piridina (TPyP) e/ou grupos fenilas funcionalizados (TPP).^[62,64-68] Recentemente, Drain e colaboradores^[69] têm demonstrado a versatilidade do uso racional de *meso* fenilpiridilporfirinas base-livre e coordenadas a íons metálicos como zinco(II), formando ligações cruzadas por meio da ligação a metais d^8 como paládio e platina. As estruturas geradas vão desde uni- e bi- até tridimensionais, como pode ser visto na Figura I.7). Essa metodologia tem se mostrado bastante eficiente, pois se gera um sistema supramolecular facilmente controlado. Deste modo, é possível entender por exemplo a comunicação fotônica entre os cromóforos, além de fornecer um caminho para canais e receptores moleculares com diferentes geometrias e arranjos. E, servir como embasamento para a elaboração de materiais fotônicos aplicáveis em ótica não-linear, além de o comportamento fotofísico servir como um instrumento para a compreensão de outros fatores atuantes nesses processos de automontagem, como cinética, mecanismos e termodinâmica.

Figura I.7: Representação de estruturas auto-montadas formadas por piridilfenilporfirinas e derivados metálicos d^8 ^[69].

I.d.2 – Ligações de Hidrogênio

Do mesmo modo, K. S. Suslick^[70,71] e colaboradores tem usado estratégias similares para a obtenção de materiais microporosos através da coordenação entre *metalo*-piridilporfirinas do tipo Fe(4-TPyP), Co(4-TPyP), Mn(4-TPyP) e Zn(4-TPyP). Além disso, estratégias para montagem de materiais porosos baseados na formação de ligações de hidrogênio entre porfirinas funcionalizadas, também têm sido demonstradas com sucesso (Figura I.8). Em tais sistemas supramoleculares, a alta estabilidade, a direcionalidade e a seletividade das ligações são as forças que determinam a estrutura final. Esses sistemas facilmente podem atuar como esponjas moleculares, uma vez que os tamanhos dos poros podem ser facilmente modulados de modo a acomodarem substratos específicos. No exemplo abaixo, as dimensões dos poros são da ordem de 3,4x3,4 e 6,5x6,5 Å.

Figura I.8: Representação do nanomaterial poroso formado por auto-montagem de octahidroxifenilporfirinas via ligação de hidrogênio ^[70,71].

I.d.3 – Empilhamento π

Porfirinas, bem como ftalocianinas, formam espontaneamente agregados auto-organizados devido as forças de Van der Waals, interações hidrofóbicas e interações entre as nuvens π deslocalizadas, que direcionam o empilhamento dos anéis.^[72,73] Estudos mostram que tanto em solução como na forma de finos filmes, a orientação e o *stacking* espacial influenciam diretamente as arquiteturas supramoleculares. Em solução existe uma forte influência dos grupos substituintes laterais externos ao anel porfirínico, principalmente quando em solventes próticos. Quando no estado sólido, duas possíveis formas são normalmente encontradas (*face-on* ou *edge-on*).^[72,73] E, de acordo com a forma adotada, as propriedades eletrônicas dos mesmos também são modificadas.

De um modo geral, as porfirinas também interagem fortemente com outras estruturas com deslocalização π , como os fulerenos. Estes são excelentes receptores de elétrons e possuem uma das mais baixas energias de ativação para reações de transferência de elétrons principalmente por causa da pequena energia reorganizacional. Assim, a associação de ambos fornece excelentes blocos de montagem para o desenvolvimento de novos materiais supramoleculares, uma vez que se associam espontaneamente. Os novos materiais gerados têm sido explorados em aplicações que vão desde dispositivos de captura de luz, condutores e magnetos moleculares, fotônica molecular, condução eletrônica, sensoriamento e na preparação de redes metal-orgânicas porosas.^[74-80] Um exemplo é mostrado na Figura I.9A, onde pode ser vista a estrutura cristalina do empacotamento auto-montado no material $[\text{H}_2(4\text{-TPyP})\cdot\text{Pb}^{2+}\cdot\text{C}_{60}]$. Nesse sistema supramolecular, os íons Pb^{2+} (NO_3^- encontra-se ligado axialmente acima e abaixo) conectam as piridilporfirinas num plano bidimensional infinito. O espaçamento intercadas é de 12,1 Å, no qual os fulerenos estão intercalados atuando como pilares de sustentação. Interessantemente, a presença do C_{60} aumenta a distância entre as camadas em cerca de 6,6 Å, mas não afeta os ângulos e distâncias de ligação encontrados nos sistemas isoladamente, demonstrando uma associação supramolecular. Tal comportamento já havia sido relatado anteriormente por Boyd *et al*^[79] utilizando um sistema mais simples constituído por C_{60} e *meso* tetrafenilporfirina (Figura I.9B). Nesse caso, foi observada a formação de cadeias em *zig-zag*, alternando porfirinas e fulerenos, tanto em solução como no estado sólido, comprovando a interação favorável entre a nuvem π curvada do fulereno com o sistema

planar da porfirina. Outros tipos de interações entre metaloporfirinas e fulerenos modificados também têm sido relatados, onde o comportamento ácido-base de Lewis têm sido avaliado e as propriedades eletrônicas, eletroquímicas e fotoeletroquímicas investigadas.^[81-84]

Figura I.9: (A) Empacotamento cristalino formado por auto-organização via interação π entre fulereno C_{60} e $[H_2(4-TPyP).Pb(NO_3)_2]$ ^[80] e (B) C_{60} e $H_2(TPP)$ ^[79].

I.d.4 – Formação de Filmes

Outra grande vantagem de se trabalhar com sistemas porfirínicos é a opção de se transferir as propriedades desses compostos para a superfície de um eletrodo. Assim, por meio de deposição ordenada e altamente organizada, é possível se formar filmes moleculares de espessura desejada. Com isso, as mais variadas aplicações surgem tendo em vista o uso como interfaces em novos materiais e dispositivos moleculares, tais como sensores.^[85,86] Inúmeros estudos podem ser desenvolvidos a partir dos mesmos, tais como a redução e oxidação de substratos, promoção de reações de separação de cargas (estudo amplamente desenvolvido por Gust e colaboradores)^[87,88], transporte de íons (Gust e colaboradores)^[89] ou moléculas e o transporte de elétrons ou energia (mecanismo de troca - Dexter).^[90,91]

Porfirinas modificadas também se tornam alvos interessantes para o desenvolvimento de novas aplicações. Por exemplo, as porfirinas tetrarutenadas $M(4-$

TRPyP) formam facilmente filmes moleculares pelo método de “dip-coating” e ou montagem eletrostática com derivados aniônicos de simetria adequada como M(4-TPPS) e CuTSPc. Vários estudos sobre suas propriedades catalíticas e eletrocatalíticas, fotocatalíticas e de condução têm sido realizados.^[86,92-94] Dentre eles, encontram-se os estudos sobre a redução de oxigênio molecular à água por filmes moleculares contendo ferro e cobalto porfirinas imobilizadas. Collman, Anson e colaboradores^[95,96] demonstraram a elevada atividade das metaloporfirinas cofaciais de cobalto (Figura I.10A) para a redução tetraeletrônica do oxigênio molecular à água. O mecanismo proposto envolvia um complexo μ -peroxo intermediário resultante da bis-coordenação do O_2 às cobaltoporfirinas coplanares. Mais tarde, Anson e colaboradores^[97,98] constataram que piridilporfirinas de cobalto supermoleculares obtidas pela coordenação de complexos $[Ru(NH_3)_5]$ nos nitrogênios piridínicos periféricos (Figura I.10B), somente catalisam a redução tetraeletrônica de O_2 à água se existirem três ou mais complexos coordenados. Caso contrário, o mecanismo favorecido é o bieletônico (formação de água oxigenada). Isso é o resultado de um forte acoplamento eletrônico entre as subunidades, onde os grupos metálicos periféricos atuam como armazenadores/bombeadores de elétrons para o centro da metaloporfirina.

Figura I.10: (A) Metaloporfirinas cofaciais investigadas por J.P. Collman e colaboradores e (B) metaloporfirinas investigadas por F.C. Anson^[95,96].

I.e: Sensoriamento Molecular

Sistemas supramoleculares contendo metaloporfirinas podem ser utilizados como materiais ativos de sensores para diversas substâncias químicas, monitorando-se as respostas por meio de inúmeras técnicas. Por exemplo, pode-se citar os estudos de Iwata *et alii*^[99], os quais desenvolveram metaloporfirinas conectadas a derivados de éteres-coroa, que atuam sinergisticamente como excelentes hóspedes ditópicos para sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos, como mostrado na Figura I.11A. Observou-se que os derivados de zinco e magnésio porfirina interagem fortemente com perclorato de sódio, tiocianato de sódio, perclorato de cálcio e tiocianato de cálcio, comprovado pelos altos valores das constantes de associação obtidas por métodos espectroscópicos. Por outro lado, o iodeto de sódio não forma um complexo supramolecular estável, possivelmente devido ao menor tamanho do mesmo, insuficiente para formar uma ponte estável entre o cátion e o sítio axial da metaloporfirina, como ilustrado na Figura I.11A. Assim, pode-se dizer que a metaloporfirina modificada com éter-coroa apresenta propriedade de reconhecimento molecular para aqueles sais.

Figura I.11: Estrutura do complexo supramolecular, formado entre a zincoporfirina modificada com um (A) ligante éter-coroa flexível e o perclorato de sódio^[100] e ligantes éteres-coroa laterais coordenados a íons Ag⁺ ou K⁺^[63].

A coordenação de íons metálicos pelos ligantes poli-macrocíclicos pode alterar completamente as propriedades fotoquímicas e fotofísicas da porfirina. Um exemplo interessante é mostrado na Figura I.11A, onde a coordenação de íons Ag^+ , em contraste com íons K^+ , faz com que apareça um estado excitado de separação de cargas de baixa energia, que pode encontrar aplicações em reações fotocatalíticas ou em dispositivos moleculares para transferência de fotosinais.^[63] Os complexos de Ag^+ atuam como supressores do estado excitado singlete da zincoporfirina por meio de um processo de transferência de elétrons intramolecular, levando à formação de uma espécie excitada de separação de cargas de tempo de vida longo, constituído por um radical-cátion porfirínico e complexo de Ag^0 .

Estudos de reconhecimento molecular de aminoácidos por metaloporfirinas modificadas também são interessantes, uma vez que a estrutura da porfirina pode ser ajustada por meio da incorporação de vários sítios de modo a aumentar a especificidade e a seletividade. De fato, as propriedades de reconhecimento molecular somente aparecem quando existe mais de um ponto de interação que se adapte à geometria do substrato. Este é o caso da trans-dihidroxi-naftilporfirina mostrada na Figura I.12 preparada por T. Mizutani e colaboradores^[101], que relataram uma forte interação da mesma com α -ésteres de aminoácidos. Esta afinidade foi atribuída à coordenação daqueles compostos à posição axial da metaloporfirina pelo grupo amina e à formação de ligação de hidrogênio com o grupo hidroxinaftil.

Figura I.12: Estrutura do complexo formado entre a metaloporfirina bifuncional e ésteres de aminoácidos, destacando-se a interação simultânea do substrato por ligação de hidrogênio e coordenação axial^[101].

Similarmente, estudos acerca do reconhecimento quiral também têm sido alvo de intenso estudo na química supramolecular envolvendo interações do tipo hóspede-hospedeiro, uma vez que é um processo fundamental para muitos processos químicos e biológicos^[102,103]. Um exemplo é o estudo realizado por C. Z. Wang e colaboradores^[104], onde foi proposto um modelo em que a enantioseletividade do hóspede por ésteres de aminoácidos foi efetivamente intensificada através da construção de um ambiente quiral específico na periferia de derivados de TPP. Esse trabalho seguiu a idéia originalmente proposta por Collman *et alii*^[105], onde foi relatado a importância de um arcabouço sobre a porfirina para estabilizar os ligantes axiais por meio de interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio.

Enquanto isso, o grupo de Ogoshi e colaboradores^[106,107] têm demonstrado sistematicamente que sítios de interação eletrostática podem contribuir decisivamente para o reconhecimento molecular de substratos eletricamente carregados a metaloporfirinas modificadas, como mostrado na Figura I.13. Assim, receptores metaloporfirínicos contendo dois grupos derivados de íons amônio em posições vicinais de um dos lado do plano do anel porfirínico foram usados para o transporte seletivo de nucleotídeos através de membranas. Observou-se que ocorreu uma grande seletividade para o transporte de monofosfato de adenosina (AMP) por esse receptor, enquanto outros como monofosfato de guanosina (GMP), monofosfato de citidina (CMP) e monofosfato de uridina (UMP) não apresentaram respostas satisfatórias.

Figura I.13: Estrutura do complexo supramolecular formado entre a metaloporfirina catiônica e o AMP, estudado por Ogoshi e colaboradores^[106,107].

De maneira semelhante, os estudos de J. T. Hupp e colaboradores^[100] têm demonstrado a possibilidade de se gerar “gaiolas” (Figura I.14) por montagem coordenativa de *meso* (4-piridil)porfirinas de zinco e complexos de rênio. Esses novos materiais moleculares nanoporosos, na forma de filmes, são capazes de transportar e/ou armazenar seletivamente determinados hóspedes *N*-heterocíclicos, como a piridina.

Figura I.14: Estrutura do tetrâmero formado por complexos de rênio (I) e uma *trans meso* (4-piridil)porfirina usado nos estudos de reconhecimento molecular em filmes^[100].

Desse modo, acompanhando a literatura atual, nota-se a utilização de compostos porfirínicos numa vasta gama de estudos, com inúmeras possibilidades de aplicações nas áreas de fotônica molecular e nos processos de reconhecimento molecular, para fins de elaboração dos mais variados tipos de dispositivos moleculares, como no caso de sensores baseados em interfaces metaloporfirínicas. Outros grupos de pesquisa liderados por D. Dolphin^[108-110], K. M. Smith^[111-113], K. M. Kadish^[111,114-118], J. M. Saveant^[119-121], V. Balzani^[91,122,123], M. Crossley^[124-126], B. M. Hoffman^[127], A. B. P. Lever^[128-130], D. Mansuy^[131-134], R. J. M. Nolte^[135-137], J. P. Sauvage^[90,122,123,138-142] dentre outros^[45,143-148], têm usado a química de coordenação juntamente com a química de porfirinas, com o objetivo de preparar modelos biomiméticos e com isso melhor compreender alguns processos bioquímicos básicos. As investigações vão desde as propriedades eletrônicas, eletroquímicas, fotofísicas e fotoquímicas, catalíticas e eletrocatalíticas. Dentre elas, destacam-se a transferência de energia e de elétrons (sistema fotossintético), oxidação dos

mais variados tipos de substratos por meio de transferência de átomos como oxigênio (citocromo P-450), transporte e armazenamento de oxigênio (mioglobina e hemoglobina), redução de gás carbônico a CO e outros derivados mais energéticos como CH₄ (coenzima F-430) e estudos de reações de rearranjo estrutural e de interconversão de substratos (vitamina B-12 ou cobalaminas).

Todavia, outras estratégias também têm sido adotadas com enorme sucesso na química supramolecular como os trabalhos que vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos no laboratório de química supramolecular e nanotecnologia – LQSN – da Universidade de São Paulo. Especial atenção tem sido dado ao estudo das supermoléculas obtidas pela coordenação de quatro complexos de rutênio às 5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirinas, M(4-TPyP), iniciados em 1987.^[149] Assim, as primeiras porfirinas supermoleculares foram obtidas pela coordenação de grupos [Ru(edta)]⁻ e [Ru(NH₃)₅]²⁺, com o objetivo de preparar catalisadores multieletrônicos. Foi verificado a existência de um acoplamento eletrônico considerável entre os complexos de rutênio e o anel porfirínico via ligante ponte piridina. Além disso, foi mostrado que os complexos periféricos atuam como bombeadores de elétrons para o centro porfirínico^[150]. Em seguida, foram estudadas as porfirinas supermoleculares obtidas pela coordenação de quatro grupos [Ru(bipy)₂Cl]⁺ às M(4-TPyP). Com essa série de compostos, foram estudados o efeito da interação entre as subunidades constituintes sobre as propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e fotofísicas. Por outro lado, os filmes obtidos apresentaram elevada atividade eletrocatalítica para a oxidação de diversos substratos. Por exemplo, eletrodos modificados com filmes daqueles materiais foram utilizados como interfaces em sensores amperométricos para a análise de substratos de interesse biológico e ambiental como sulfito, nitrito, ácido ascórbico, NADH, dopamina, glicose, fenol e acetaminofen (Tylenol). Mais recentemente, as atenções também foram voltadas para células solares fotoeletroquímicas baseadas em filmes de TiO₂ nanocristalino e porfirinas polimetalladas,^[151-153] além do estudo da condutividade elétrica de moléculas utilizando nanoeletrodos.^[154,155]

OBJETIVOS

No presente trabalho, foram obtidas e caracterizadas novas metaloporfirinas supermoleculares, baseadas em automontagem coordenativa de *meso* tetra(3-piridil)porfirinas e complexos de rutênio polipiridina ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$). Nanomateriais supramoleculares na forma de filmes ultrafinos foram preparados com essas supermoléculas não-planares, por meio de interações eletrostáticas e “*stacking*” π entre aquelas espécies catiônicas e ftalocianinas ou porfirinas tetrassulfonadas tetra-aniônicas. A influência da geometria molecular nas propriedades espectroscópicas, eletroquímicas, catalíticas e eletrocatalíticas das supermoléculas e dos novos nanomateriais, foram investigadas. A descrição detalhada dos estudos das propriedades catalíticas e dos mecanismos de reação em meio homogêneo utilizando as $\text{M}(3\text{-TRPyP})$ como compostos modelo de citocromo P-450, não serão relatados nesse trabalho, visto que já foram abordados em outra tese de doutorado recentemente defendida.^[156]

Figura I.15: Estruturas das porfirinas supermoleculares estudadas nesse trabalho, onde $\text{M} = 2\text{H}^+, 4\text{H}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ou Co^{3+} .

II – PARTE EXPERIMENTAL

II.a: Reagentes e Solventes

Os reagentes, pirrol e 3-piridilcarboxaldeído, foram destilados e logo em seguida utilizados. O ácido acético glacial, metanol, etanol e DMA foram obtidos da Merck ou Aldrich. Os solventes usados nos vários experimentos, tais como DCM, DMF e acetonitrila foram tratados devidamente antes de seu uso. Os solventes deuterados, D₂O, CDCl₃, acetona-d⁶ e DMSO-d⁶ foram obtidos da Aldrich. A água utilizada nos experimentos é de qualidade Milli-Q.

II.b: Técnicas e Equipamentos Utilizados

Os espectros uv-vis foram obtidos num espectrofotômetro HP-8453A de matriz de diodos, na faixa de 190 a 1100 nm.

Os espectros de massa foram obtidos num Espectrômetro de Massa híbrido, tanto nos experimentos ESI-MS como ESI-MS/MS. Utilizou-se um quadrupolo anterior ao analisador de massas por tempo de voo, onde íons de diferentes m/z são acelerados por um campo elétrico e ganham velocidade, a qual é determinada por suas razões m/z e pela intensidade do campo a que foram submetidos. Assim, após percorrer um tubo sem campo elétrico ou magnético aplicado, os íons atingem o detector em tempos diferentes de acordo com suas relações m/z . Os solventes usados nos experimentos ESI-MS foram metanol ou mistura de água/metanol.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de AN ou DMF, usando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30, ou um potenciostato/gasvanostato modelo 283 da Princeton Applied Research, usando um software da Research Electrochemistry, versão 4.30. O experimento foi feito numa cela convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho de platina; o eletrodo de referência de Ag|Ag⁺ (0,010 mol.dm⁻³ em CH₃CN) e o eletrodo auxiliar um fio de platina. O DMF foi seco sob sulfato de cobre, depois destilado e guardado sob vácuo, sendo utilizado no máximo após uma semana. Em alguns casos, obteve-se DMF puro e seco ≥99,8 % e seu manuseio se deu num *glover bag*. O sal do eletrólito [(C₂H₅)₄N]ClO₄ - TEAClO₄ - foi preparado pela

neutralização de $[(C_2H_5)_4N]OH$ com $HClO_4$ e purificado por recristalização em água e secado sob vácuo. Todos os potenciais serão referenciados ao eletrodo padrão de hidrogênio, EPH, somando-se 0,503 V aos dados experimentais. Nos estudos em meio aquoso, foi utilizado o eletrodo de $Ag|AgCl$ (KCl 1,00 M) como referência (0.222V vs EPH).

Todos os processos redox foram confirmados por estudos de espectroeletroquímica na região do uv-vis, usando um potenciostato/galvanostato PAR 173, utilizado para o controle dos potenciais aplicados ao eletrodo de trabalho (minigrad de ouro), o espectrofotômetro HP-8453 citado anteriormente e uma cela eletroquímica de camada delgada (0,02 cm) montado numa cubeta de quartzo de 10.0 mm.

Os espectros de luminescência foram obtidos num espectrofluorímetro da Photon Technology Inc., modelo LS-100. Os rendimentos quânticos de fluorescência foram determinados usando uma solução aquosa de *meso* tetra(4-metilpiridínio)porfirina, $H_2(4-TMPyP)$, como padrão ($\Phi_{std} = 0,047$)^[20] e a relação:

$$\Phi = \Phi_{std}(A_{std}/A)(I/I_{std}),$$

onde A_{std} e A , I_{std} e I são as absorbâncias no comprimento de onda de excitação e a fluorescência integrada para o padrão e a amostra, respectivamente.

Os tempos de vida do estado triplete foram medidos num equipamento de "flash-photolysis" usando um laser pulsado de Nd:YAG (modelo Spectron Laser system, England), operando em 355 nm para a excitação da amostra. O sistema analisador é posicionado a 90°. Ele é constituído por uma lâmpada pulsada de xenônio de 150 W, com um monocromador Czern-Turner e um detector de germânio para o infravermelho próximo, acoplado com um osciloscópio digital, modelo Hewlett-Packard 54510B para a aquisição dos dados. As amostras foram deaeradas por 15 minutos com gás nitrogênio 99,99% e imediatamente analisadas.

Os espectros de ressonância de magnética nuclear de próton 1H , carbono-13 ^{13}C e de correlação 1H - 1H 2D-COSY foram obtidos num espectrômetro Varian UNITY INOVA - 300 MHz. Os deslocamentos químicos foram medidos utilizando os sinais residuais dos prótons do solvente como referência.

Os dados de termogravimetria (TGA e DrTGA) foram obtidos num instrumento da Shimadzu modelo TGA50 e/ou DTA-50, usando uma velocidade de aquecimento de 10 °C por minuto, sob fluxo constante de gás nitrogênio.

Os rendimento quânticos de formação de oxigênio singlete foram determinados das curvas de decaimento da fosforescência em 1270 nm. Estes dados foram obtidos com um fluorímetro de infravermelho próximo (NIR) resolvido no tempo (Edinburg Analytical Instruments) equipado com um laser de Nd:Yag (Continuum Surelite III) com excitação em 532 nm. A luz emitida foi passada através de um filtro de silício e de um monocromador antes de ser detectada com uma fotomultiplicadora (NIR-PMT).

Os estudos de absorção atômica foram feitos num espectrômetro SIMAA-6000 com atomização eletrotérmica, com arranjo ótico Echelle, usando um tubo de grafite padrão THGA (Perkin–Elmer, Norwalk, CT, USA), contendo uma plataforma integrada depositada piroliticamente. O equipamento foi operado no modo mono-elemento, com lâmpada de cátodo oco para rutênio ($\lambda = 349,9$ nm). Nessa determinação, não foi usado nenhum modificador químico, visto que o elemento é estável até temperaturas superiores a 1300 °C, na qual a interferência causada por outros elementos presentes é quase que totalmente ausente. Todas as soluções foram preparadas empregando água destilada e deionizada num sistema de purificação Milli-Q. Os ácidos nítrico e clorídrico foram obtidos da Merck. As alíquotas de amostras foram injetadas no tubo de grafite por um amostrador automático AS-72, a partir de reservatórios de propileno de 1,2 mL de um carrossel rotatório. Argônio 99,999% (v/v) (Air Liquide Brasil S/A, São Paulo, SP, Brasil) foi empregado como gás de purga e limpeza. Todas as medidas foram feitas em triplicata e foram baseadas na integração do sinal de absorbância. A curva de calibração foi feita a partir de uma solução padrão de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$, na faixa de concentração de 10 a 130 $\mu\text{g.L}^{-1}$, obtendo-se um coeficiente de correlação maior ou igual a 0,998. Os resultados encontrados foram coerentes com os experimentos de emissão atômica, realizados num espectrômetro de emissão ótica com fonte de excitação de plasma indutivamente acoplado (Spectro Analytical Instruments GmbH, Kleve, Germany), equipado com uma câmara de spray de quartzo e um nebulizador concêntrico (Meihard, TR-20-C1), monitorando-se a fluorescência do rutênio em $\lambda = 349,9$ nm.

O programa de aquecimento para a análise de rutênio foi investigado extensivamente e otimizado (Tabela II.1). Após uma secagem branda a 100 °C durante 20 s para a remoção da maior parte do solvente, foi realizada uma segunda etapa de secagem a 130 °C para remoção total do solvente que ainda poderia estar presente. Subseqüentemente passou-se para a etapa de pirólise a 1300 °C, mantendo-se o fluxo de argônio, e finalmente para a etapa de atomização e leitura da absorbância a 2200 °C, onde o fluxo de gás foi momentaneamente interrompido. A temperatura foi elevada para 2600 °C para realizar a limpeza do tubo de grafite. As medidas foram realizadas em triplicatas e o valor médio encontrado foi usado como sendo a quantidade real de rutênio nas amostras.

Tabela II.1: Programa de aquecimento otimizado usado para a análise espectrométrica de rutênio por absorção atômica.

Programa	T (°C)	Rampa (°C.s ⁻¹)	Tempo (s)	Fluxo de Argônio (mL.min ⁻¹)	Leitura
Secagem 1	100	15	20	250	<i>não</i>
Secagem 2	130	5	10	250	<i>não</i>
Pirólise	1300	10	5	250	<i>não</i>
Atomização	2200	0	5	0	sim
Purga	2600	1	4	250	<i>não</i>

II.c: Sínteses

II.c.1 – H₂(3-TPyP)

Os reagentes de partida pirrol e 3-piridil-carboxaldeído foram previamente destilados antes de serem utilizados na síntese da porfirina pelo método de Rothmund.^[157,158] 15 mL de 3-piridil-carboxaldeído foram dissolvidos em 700 mL de ácido acético glacial e 10 mL de pirrol foram adicionados gota-a-gota àquela solução. Em seguida, a mistura reacional foi mantida sob refluxo e agitação por 1 hora, até a solução adquirir coloração violeta. A reação foi acompanhada espectrofotometricamente e interrompida no momento em que não mais se percebeu mudanças no perfil espectral, que apresentava as bandas características da porfirina.^[17,18,157] Então, a solução foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente e o solvente foi removido no evaporador rotatório. Uma mistura de DMF/Etanol 1:9 foi adicionada ao resíduo e a suspensão filtrada num funil de placa sinterizada. Apenas resquícios das bandas características da H₂(3-TPyP) foram encontrados no espectro do filtrado, comprovando a quase total ausência de porfirina[#]. O sólido violeta obtido no filtro foi deixado num dessecador sob alto vácuo. A massa total de porfirina obtida após três sínteses foi de 1,5 gramas, sendo o rendimento médio de aproximadamente 20%. Os rendimentos deste tipo de reação são baixos devido a ocorrência de reações paralelas competitivas de polimerização.

II.c.2 – M(3-TPyP)

Os complexos da H₂(3-TPyP) com íons de metais de transição, M(3-TPyP), foram preparados pela reação de 0,16 mmol da porfirina base-livre (100 mg) com 0,17 mmol do acetato correspondente M(CH₃COO)₂·nH₂O, em 100 mL ácido acético, sob refluxo e agitação por 30 minutos. Então, o solvente foi removido no evaporador rotatório e o produto foi lavado copiosamente com água, filtrado e secado sob vácuo. Os rendimentos das reações foram maiores que 85%.

A única exceção foi o derivado de ferro(III) em cuja síntese foi utilizado o sal Fe(BF₄)₂·6H₂O, cuja preparação é descrita abaixo, como reagente de partida. 0,1 g de H₂(3-TPyP) foram dissolvidos em 25 mL de ácido acético glacial e desaerada com argônio. Em seguida, foram adicionados 0,055 g de Fe(BF₄)₂·6H₂O e a mistura foi mantida sob refluxo

[#] Conforme estudos de Espectroscopia Eletrônica, apresentados no Capítulo IV.

por 45 minutos, sob atmosfera inerte. A suspensão resultante foi filtrada a vácuo e o precipitado lavado para se remover o excesso de sais de ferro. Infelizmente, esse processo é bastante difícil e foi realizada por meio de sucessivas recristalizações, levando a um rendimento comparativamente mais baixo.

II.c.3 – $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é um reagente de partida muito mais conveniente para reações de metalização pois é menos sensível à oxidação pelo oxigênio do ar, quando comparado ao acetato de ferroso. Além disso, fornece os íons BF_4^- que tendem a serem adequados para a cristalização e precipitação de complexos catiônicos em meio aquoso. O composto foi preparado utilizando o método descrito por Stadler^[159], reagindo-se 10 g de ferro metálico em pó com quantidade equimolar de HBF_4 (solução aquosa 50%, $d = 1,4 \text{ g/mL}$) em 300 mL de acetonitrila. O sistema foi mantido sob agitação até o consumo de todo o ferro. Em seguida a solução esverdeada foi filtrada para eliminar um sólido marrom presente em pequena quantidade. O filtrado foi concentrado no evaporador rotatório até a precipitação de um sólido branco. Este foi filtrado, lavado com acetonitrila gelada e seco num dessecador sob vácuo. O rendimento foi de cerca de 65% para a forma hidratada, obtendo-se, também, aproximadamente 10% do sal $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$, de cor verde clara.

II.c.4 – $\text{H}_2(3\text{-TRPyP})$ e $\text{M}(3\text{-TRPyP})$

A octakis(2,2'-bipiridil-1 κ^2 N,1 κ^2 N',2 κ^2 N,2 κ^2 N',3 κ^2 N,3 κ^2 N',4 κ^2 N,4 κ^2 N')tetracoloro-1 κ Cl,2 κ Cl,3 κ Cl,4 κ Cl-(μ_4 -5,10,15,20-tetra(3-piridil-1 κ N:2 κ N':3 κ N'':4 κ N''')-porfirina)tetrarutênio-(4+)tetrakis(trifluorometanossulfonato) ou simplesmente $\text{H}_2(3\text{-TRPyP})$ foi preparada segundo o método descrito na literatura. 200 mg de $\text{H}_2(3\text{-TRPyP})$ foram solubilizados em 150 mL de ácido acético glacial e a este foram adicionados 630 mg do complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$, ou seja, numa proporção de 1:4,1 da porfirina para o complexo de rutênio. Após refluxo e agitação por uma hora, a solução foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, o solvente foi removido completamente num evaporador rotatório e o sólido resultante foi solubilizado em metanol e mantido sob refluxo por mais 30 minutos. Este procedimento visa garantir a coordenação de quatro complexos de rutênio aos átomos de nitrogênio dos grupos piridina periféricos.

Depois o solvente foi removido, o sólido dissolvido em 5 mL de DMF e o produto precipitado gotejando-se numa solução aquosa concentrada de trifluorometanossulfonato de lítio $[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$. O precipitado marrom floculoso de $[\text{H}_2(3\text{-TRPyP})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ foi filtrado num funil de placa sinterizada e purificada por sucessivas recristalizações e, finalmente, por cromatografia em coluna de alumina neutra, utilizando como eluente uma mistura 1:9 de etanol:diclorometano. O sólido marrom obtido após remoção do solvente foi secado num dessecador sob pressão reduzida, na presença de sílica-gel.

O produto foi caracterizado por espectrometria de absorção atômica, onde foi encontrado experimentalmente um valor médio de $68,0 \mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$, para uma solução aquosa cuja concentração calculada era de $68,6 \mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$. Nota-se que o resultado foi consistente com a presença de quatro complexos de rutênio ligados aos átomos de nitrogênio piridínicos da $\text{H}_2(3\text{-TPyP})$. Resultados análogos foram obtidos utilizando-se o método de emissão atômica, confirmando a estrutura proposta para aquela supermolécula. A quantidade de moléculas de água presentes na amostra foi avaliada termogravimetricamente, como mostrado na Figura II.1. Observou-se uma perda de massa de 6,3% (0,158 mg) até uma temperatura de 110°C , o que correspondente à cerca de 11 moléculas de água por supermolécula. Este foi confirmado pelo resultado de análise elementar, que foi consistente com a fórmula mínima $\text{C}_{120}\text{H}_{90}\text{N}_{24}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (3226,7 g/mol): Exp. (Calc.) %C = 46,02 (46,15%); %H = 3,49 (3,56%) e %N = 10,22 (10,42%), indicando um teor de 6,6% de água.

Figura II.1: Curvas de análise termogravimétrica obtidas utilizando-se 2,50 mg de $[\text{H}_2(3\text{-TRPyP})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$, ou seja, da mesma amostra enviada para análise elementar.

As supermoléculas derivadas das *meso* tetra(piridil)porfirinas, M(3-TPyP), foram obtidas por meio de um procedimento análogo ao descrito para o derivado da porfirina base-livre. Todavia, os rendimentos foram menores (cerca de 70%). Um resumo dos resultados das análises elementares dos compostos sintetizados é mostrado na Tabela II.2.

Tabela II.2: Dados experimentais de análise elementar dos compostos.

Composto Fórmula Molecular	%C exp. (calc.)	% H exp. (calc.)	% N exp. (calc.)	M. M. (g/mol)
H ₂ (3-TPyP) C ₄₀ H ₂₆ N ₈	76,40 (77,60)	4,69 (4,21)	17,98 (18,10)	618,70
H ₂ (3-TRPyP) C ₁₂₀ H ₉₀ N ₂₄ Ru ₄ Cl ₄ (CF ₃ SO ₃) ₄ .12H ₂ O	46,02 (46,15)	3,49 (3,56)	10,22 (10,42)	3226,73
Co(3-TPyP) C ₄₀ H ₂₄ N ₈ CoAc.H ₂ O	67,76 (67,02)	4,12 (3,88)	15,98 (14,89)	752,68
Co(3-TRPyP) C ₁₂₀ H ₈₈ N ₂₄ CoRu ₄ Cl ₄ (CF ₃ SO ₃) ₅ .6H ₂ O	45,28 (45,16)	3,64 (3,03)	10,17 (10,11)	3324,62
Mn(3-TPyP) C ₄₀ H ₂₄ N ₈ MnAc.H ₂ O	67,76 (67,38)	4,12 (3,90)	15,98 (14,97)	748,68
Mn(3-TRPyP) C ₁₂₀ H ₈₈ N ₂₄ MnRu ₄ Cl ₄ (CF ₃ SO ₃) ₅ .8H ₂ O	44,52 (44,73)	3,27 (3,12)	9,49 (10,01)	3356,65
Mn(3-TRAPyP) C ₁₂₀ H ₈₈ N ₂₄ MnRu ₄ (OH ₂) ₄ (PF ₆) ₁₀ .6H ₂ O	34,01 (36,44)	2,75 (2,75)	8,36 (8,50)	3955,19
Zn(3-TRPyP) C ₁₂₀ H ₈₈ N ₂₄ ZnRu ₄ Cl ₄ (CF ₃ SO ₃) ₄ .6H ₂ O	46,25 (46,81)	3,14 (3,17)	9,90 (10,56)	3182,00
Ni(3-TRPyP) C ₁₂₀ H ₈₈ N ₂₄ NiRu ₄ Cl ₄ (CF ₃ SO ₃) ₄ .2H ₂ O	48,10 (47,99)	3,09 (2,99)	10,29 (10,83)	3103,25
Fe(3-TRPyP) C ₁₂₀ H ₈₈ N ₂₄ FeRu ₄ Cl ₄ (CF ₃ SO ₃) ₅ .4H ₂ O	46,36 (45,70)	3,36 (2,95)	10,00 (10,23)	3285,50

III – ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A espectrometria de massas, mais especificamente a de ionização por “spray” de elétrons ou simplesmente *electrospray* (ESI-MS), em conjunto com a técnica de análise em sequência ou tandem ESI-MS/MS, é de amplo espectro e pode ser utilizada mesmo para compostos relativamente instáveis termicamente e de elevada polaridade e massa molecular.^[160] Basicamente, no processo de *electrospray*, um fino aerossol de microgotículas altamente carregadas é criado na presença de um forte campo elétrico. Essa técnica requer um fluxo contínuo de solução, geralmente de um tubo capilar extremamente fino, na presença de campo elétrico. No caso de amostras de compostos neutros, normalmente são utilizados espécies formadoras de íons, como ácidos ou bases. A solução da amostra é expelida do tubo capilar como gotas eletricamente carregadas, as quais têm sua razão carga-volume aumentada até atingir o limite de estabilidade das mesmas. As gotas são rompidas quando a densidade de carga excede a tensão superficial do líquido. Este processo é conhecido como explosão Coulômbica ou evento de fissão da gota. Acredita-se que geralmente o solvente é perdido por evaporação até a explosão Coulômbica, produzindo pequenas gotículas.

A ESI-MS é uma técnica que pode ser empregada para a análise de amostras contendo desde moléculas simples e complexos de metais de transição, até moléculas complexas e de alto peso molecular. De fato, pode ser convenientemente empregado na identificação e sequenciamento de proteínas, onde o mesmo tipo de análises tende a ser muito complicada por técnicas tais como ^1H - e ^{13}C -NMR. O desenvolvimento de novas metodologias para a identificação e análise de estruturas de macromoléculas sintéticas e biomoléculas, têm sido alvo de grande interesse nas mais variadas áreas de pesquisa, principalmente após os estudos de John B. Fenn.^[161-164] Além disso, a técnica de ESI-MS também vem sendo amplamente usada em estudos de mecanismos de reações orgânicas no estado gasoso, além de mecanismos de reações de compostos orgânica, inorgânicos e organometálicos.^[57,165-169]

Uma diferença crucial entre análises espectrométricas de compostos (bio)orgânicos e inorgânicos relaciona-se à ocorrência de alguns isótopos mais abundantes para muitos metais de transição. Assim, um íon de um composto de coordenação inorgânico geralmente

tem uma distribuição isotópica complexa, característica da presença de íons de metais de transição na estrutura molecular. Conseqüentemente, os compostos (bio)orgânicos dão alguns estados de carga quando no electrospray, fazendo-se necessário utilizar a dissociação induzida por colisão (CID) para se obter uma total caracterização. Entretanto, muitos compostos inorgânicos são iônicos por natureza, além de normalmente possuírem um único estado de carga, correspondente ao próprio íon molecular. Quando isso não ocorre, classicamente chega-se ao íon molecular segundo a Equação III.1:

$$M = \frac{m}{z} \times z \quad (\text{III.1})$$

onde $\frac{m}{z}$ é um pico de razão massa/carga selecionado e z é a carga calculada utilizando-se a Equação III.2:

$$z = \frac{1}{\Delta\left(\frac{m}{z}\right)} \quad (\text{III.2})$$

onde $\Delta\left(\frac{m}{z}\right)$ é a diferença de $\frac{m}{z}$ entre dois picos isotópicos vizinhos dentro de um envelope de picos.

As supermoléculas obtidas pela coordenação de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)]^+$ e clusters trinucleares de acetato de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{py})_2]^+$ à *meso* piridilporfirinas tem sido caracterizadas por meio de técnicas eletroquímicas e espectroscópicas. Tais estudos foram realizados utilizando as soluções daqueles complexos ou na forma de filmes no estado sólido, visando a compreensão das interações intra e intermoleculares, o estudo da comunicação eletrônica entre as subunidades, do efeito da disposição e arranjo espacial das subunidades, bem como os fatores reguladores e determinantes na formação de sistemas supramoleculares. Todavia, entender as propriedades relacionadas à estabilidade e à influência do comportamento eletrônico no grau de fragmentação das supermoléculas no estado gasoso também têm sido de grande interesse. Recentemente verificou-se que as porfirinas supermoleculares base-livre planares e não-planares são relativamente estáveis, e que a ligação Ru–piridina ponte é rompida no processo de fragmentação.^[169] Vários estudos de espectrometria de massa têm sido realizados com o objetivo de elucidar a estrutura de metaloporfirinas,^[170] mas poucas especulações são aquelas voltadas para metaloporfirinas supermoleculares. Assim, as técnicas ESI-MS e ESI-MS/MS, foram utilizadas

intensamente nos estudos dos isômeros *meta*- e *para*- das *meso* piridilporfirinas, coordenadas a complexos de rutênio. Ou seja, estudos extensivos foram realizados com a H₂(3 e 4-TPyP) e a H₂(3 e 4-TRPyP), bem como com os respectivos derivados metalados com Co³⁺, Mn³⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺. O objetivo de tal estudo é ajudar na elucidação estrutural e também analisar o efeito dos íons de metais de transição em diferentes estados de oxidação sobre a estabilidade e o padrão de fragmentação no estado gasoso.

III.a: H₂(3-TPyP)

O espectro de massa da H₂(3-TPyP) é mostrado na Figura III.1. Pode-se observar apenas a presença de dois picos sendo um correspondente ao íon molecular monoprotonado H₃(3-TPyP)⁺ em $m/z = 619$ e $\Delta(m/z) = 1,0$ (26%), e ao íon duplamente protonado H₄(3-TPyP)²⁺ em $m/z = 310$ e $\Delta(m/z) = 0,50$ (100%). Nota-se que a porfirina é estável no estado gasoso sofrendo apenas duas reações de protonação sucessivas, provavelmente de dois átomos de nitrogênios piridínicos periféricos. Esta hipótese se fundamenta no fato de que a protonação de dois nitrogênios pirrólicos do anel geraria uma espécie mais instável devido à forte repulsão eletrostática.

Figura III.1: Espectro de massas ESI-MS da H₂(3-TPyP) em metanol.

III.b: H₂(3-TRPyP)

A piridilporfirina base-livre tetrarutenada apresenta um padrão de fragmentação bem distinto conforme mostrado na Figura III.2A. O pico base em $m/z = 604$ e $\Delta(m/z) = 0,25$ pode ser atribuído ao íon molecular quadruplamente carregado $[\text{C}_{120}\text{H}_{90}\text{N}_{24}\text{Cl}_4\text{Ru}_4]^{4+}$ (MM = 2414 a.u.). Todavia, este não parece ser estável e sofre processos de fragmentação com a eliminação de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, que aparece como um pico intenso em $m/z = 449$ com $\Delta(m/z) = 1,0$. A perda de um complexo de rutênio leva à formação do íon $[\text{C}_{100}\text{H}_{74}\text{N}_{20}\text{Cl}_3\text{Ru}_3]^{3+}$ ($m/z = 655$ com $\Delta(m/z) = 0,33$), enquanto a perda de dois complexos origina a espécie $[\text{C}_{80}\text{H}_{58}\text{N}_{16}\text{Cl}_2\text{Ru}_2]^{2+}$ de $m/z = 758$ e $\Delta(m/z) = 0,50$. É importante salientar que moléculas do solvente metanol podem se ligar ao sítio de coordenação livre do fragmento $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, como comprovado pela presença do sinal em $m/z = 481$ e $\Delta(m/z) = 1,0$. Outro mecanismo para estabilização das espécies positivamente carregadas no estado gasoso é a associação com o contra-íon $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ (MM = 149 a.u.). Este mecanismo é raro mas foi observado no caso das espécies mais altamente carregadas, como evidenciado pelos picos em $m/z = 1057$ ($\Delta(m/z) = 0,50$), $m/z = 854$ ($\Delta(m/z) = 0,33$) e $m/z = 1356$ ($\Delta(m/z) = 0,50$), atribuídos às espécies $[\text{C}_{100}\text{H}_{74}\text{N}_{20}\text{Cl}_3\text{Ru}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{2+}$, $[\text{C}_{120}\text{H}_{90}\text{N}_{24}\text{Cl}_4\text{Ru}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{3+}$ e $[\text{C}_{120}\text{H}_{90}\text{N}_{24}\text{Cl}_4\text{Ru}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]^{2+}$, respectivamente. Os outros sinais de menor intensidade estão relacionados à presença de grupos pirróis ou piridínicos protonados na supermolécula, aparecendo os sinais, por exemplo em $m/z = 505$ ($\Delta(m/z) = 0,33$), $m/z = 531$ ($\Delta(m/z) = 0,25$), $m/z = 708$ ($\Delta(m/z) = 0,33$), $m/z = 904$ ($\Delta(m/z) = 0,33$) e $m/z = 907$ ($\Delta(m/z) = 0,50$), referentes a $[\text{C}_{80}\text{H}_{59}\text{N}_{16}\text{Cl}_2\text{Ru}_2]^{3+}$, $[\text{C}_{100}\text{H}_{76}\text{N}_{20}\text{Cl}_3\text{Ru}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{4+}$, $[\text{C}_{100}\text{H}_{75}\text{N}_{20}\text{Cl}_3\text{Ru}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{3+}$, $[\text{C}_{120}\text{H}_{91}\text{N}_{24}\text{Cl}_4\text{Ru}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]^{3+}$, $[\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{N}_{16}\text{Cl}_2\text{Ru}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]^{2+}$, respectivamente.

Nota-se que o perfil de fragmentação da H₂(3-TRPyP) é similar ao do isômero H₂(4-TRPyP), porém há significativas diferenças nas intensidades relativas dos picos correspondentes aos diversos fragmentos gerados. Em geral, a quebra das ligações Ru-pyP parece ocorrer mais prontamente no caso da H₂(3-TRPyP) em relação ao H₂(4-TRPyP). Esse fato ocorre devido a melhor redistribuição de cargas por toda a estrutura dos M(4-TRPyP)s, em função do maior acoplamento eletrônico dos complexos periféricos carregados com o anel porfirínico. Além disso, no caso das M(3-TRPyP)s ainda há o fator conformacional, que facilita ainda mais o processo de quebra das ligações Ru-N(pyP).^[169]

As atribuições acima foram confirmadas pelo espectro de massas ESI-MS/MS, utilizando a técnica CID no íon molecular de $m/z = 604$, como mostrado na Figura III.2B. O que se percebe é a presença de um intenso sinal em $m/z = 449$ ($\Delta(m/z) = 1,0$), característico do íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$. Os sinais em $m/z = 604$ ($\Delta(m/z) = 0,25$), $m/z = 655$ ($\Delta(m/z) = 0,33$) e $m/z = 758$ ($\Delta(m/z) = 0,50$), são relativos ao íon molecular $[\text{C}_{120}\text{H}_{90}\text{N}_{24}\text{Cl}_4\text{Ru}_4]^{4+}$ e aos fragmentos após a perda de um e dois íons complexos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]$, gerando as espécies $[\text{C}_{100}\text{H}_{74}\text{N}_{20}\text{Cl}_3\text{Ru}_3]^{3+}$ e $[\text{C}_{80}\text{H}_{58}\text{N}_{16}\text{Cl}_2\text{Ru}_2]^{2+}$, respectivamente. Todas as espécies catiônicas geradas e detectadas por espectrometria de massa, assim como suas respectivas massas e intensidades relativas estão listadas na Tabela III.1.

Tabela III.1: Fragmentos gerados na fase gasosa durante a análise por espectrometria de massa da $\text{H}_2(3\text{-TRPyP})$, suas respectivas massas moleculares, relações m/z e intensidades relativas.

Espécie Iônica	MM (a.u.)	m/z exp. (calc.)	Intensidade Relativa
$[\text{C}_{120}\text{H}_{90}\text{N}_{24}\text{Ru}_4\text{Cl}_4]^{4+}$	2414,3	603,9 (603,6)	10
$[\text{C}_{100}\text{H}_{74}\text{N}_{20}\text{Ru}_3\text{Cl}_3]^{3+}$	1965,4	655,5 (655,1)	37
$[\text{C}_{80}\text{H}_{58}\text{N}_{16}\text{Ru}_2\text{Cl}_2]^{2+}$	1516,5	758,2 (758,2)	29
$[\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{N}_{12}\text{RuCl}]^+$	1067,6	1067,5 (1067,6)	02
$[\text{C}_{120}\text{H}_{90}\text{N}_{24}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{3+}$	2563,3	854,5 (854,4)	49
$[\text{C}_{120}\text{H}_{90}\text{N}_{24}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]^{2+}$	2712,4	1356,5 (1356,2)	100
$[\text{C}_{100}\text{H}_{74}\text{N}_{20}\text{Cl}_3\text{Ru}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{2+}$	2114,4	1057,0 (1057,2)	08
$[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$	449,0	449,1 (449,0)	5
$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CH}_3\text{OH})\text{Cl}]^+$	481,0	481,1 (481,0)	65
$[\text{C}_{80}\text{H}_{59}\text{N}_{16}\text{Cl}_2\text{Ru}_2]^{3+}$	1517,5	505,0 (505,8)	11
$[\text{C}_{100}\text{H}_{76}\text{N}_{20}\text{Cl}_3\text{Ru}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{4+}$	2116,5	531,5 (529,1)	32
$[\text{C}_{100}\text{H}_{75}\text{N}_{20}\text{Cl}_3\text{Ru}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{3+}$	2115,5	705,0 (705,2)	4
$[\text{C}_{120}\text{H}_{91}\text{N}_{24}\text{Cl}_4\text{Ru}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]^{3+}$	2713,4	904,0 (904,5)	5
$[\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{N}_{16}\text{Cl}_2\text{Ru}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]^{2+}$	1816,6	907,0 (907,5)	6

III.c: Zn(3-TRPyP)

O espectro de massas da supermolécula derivada da Zn(3-TRPyP) é mostrado na Figura III.3, cujo perfil de fragmentação está baseado na quebra da ligação existente entre o grupo ponte piridina e os complexos de rutênio. Dessa forma, percebe-se a presença do pico referente ao íon molecular $[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{ZnRu}_4\text{Cl}_4]^{4+}$ (MM = 2477,65 a.u.) de $m/z = 619$ ($\Delta(m/z) = 0,25$). Mas este pode perder um, dois e três grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ periféricos ($m/z = 449$ e $\Delta(m/z) = 1,0$), gerando os sinais de $m/z = 676$ com $\Delta(m/z) = 0,33$ ($[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{ZnRu}_3\text{Cl}_3]^{3+}$); em $m/z = 790$ com $\Delta(m/z) = 0,50$ ($[\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{ZnRu}_2\text{Cl}_2]^{2+}$) e de $m/z = 1130$ com $\Delta(m/z) = 1,0$ ($[\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{ZnRuCl}]^+$). Esta supermolécula também tende a associar-se com o ânion, gerando as espécies em $m/z = 876$ com $\Delta(m/z) = 0,33$ e $m/z = 1088$ com $\Delta(m/z) = 0,50$, respectivamente atribuídos aos íons $[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{ZnRu}_4\text{Cl}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{3+}$ e $[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{ZnRu}_3\text{Cl}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{2+}$. Metaloporfirinas supermoleculares derivadas de zinco também podem se coordenar axialmente a bases de Lewis como o solvente, passando a quinta posição de coordenação a ser ocupada, no presente caso, por uma molécula de CH_3OH . A ocorrência deste processo pode ser percebida pela presença dos sinais em $m/z = 627$ com $\Delta(m/z) = 0,25$, característico do íon $[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{ZnRu}_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{OH})]^{4+}$. Alguns outros sinais de menor intensidade aparecem em $m/z = 565$ ($\Delta(m/z) = 0,50$), $m/z = 645$ ($\Delta(m/z) = 0,50$) e $m/z = 714$ ($\Delta(m/z) = 0,50$), atribuídos aos respectivos fragmentos $[\text{C}_{60}\text{H}_{41}\text{N}_{12}\text{ZnRuCl}]^{2+}$, $[\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{N}_{12}\text{ZnRuCl}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{2+}$ e $[\text{C}_{60}\text{H}_{43}\text{N}_{12}\text{ZnRuCl}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]^{2+}$, respectivamente, sugerindo novamente a presença de grupos $-\text{NH}^+$ piridínicos.

Todas as atribuições foram comprovadas pelos espectros ESI-MS/MS aplicando a técnica CID nos íons de $m/z = 619$, $m/z = 676$ e $m/z = 790$, como mostrado na Figura III.4. A fragmentação do íon $m/z = 619$ resulta na perda de um, dois e três grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, gerando os íons $[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{ZnRu}_3\text{Cl}_3]^{3+}$ de $m/z = 676$ e $\Delta(m/z) = 0,33$; $[\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{ZnRu}_2\text{Cl}_2]^{2+}$ em $m/z = 790$ e $\Delta(m/z) = 0,50$ e $[\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{ZnRuCl}]^+$ de $m/z = 1130$ com $\Delta(m/z) = 1,0$, respectivamente. Já a fragmentação do íon em $m/z = 676$ gerou sinais em $m/z = 449$ com $\Delta(m/z) = 1,0$ ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$); $m/z = 790$ com $\Delta(m/z) = 0,5$ ($[\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{ZnRu}_2\text{Cl}_2]^{2+}$) e o fragmento $m/z = 1130$ com $\Delta(m/z) = 1,0$, após a perda de um e dois complexos metálicos, respectivamente. Por fim, a dissociação do íon $m/z = 790$ gerou dois principais fragmentos em $m/z = 449$ com $\Delta(m/z) = 1,0$ ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$) e em $m/z =$

1130 com $\Delta(m/z) = 1,0$. As fragmentações geradas a partir da Zn(3-TRPyP) estão resumidas na Tabela III.2.

Tabela III.2: Resumo dos fragmentos gerados nos experimentos de espectrometria de massa da Zn(3-TRPyP), suas respectivas massas moleculares, relações m/z e intensidades relativas.

Espécie Iônica	MM (a.u.)	m/z exp. (calc.)	Intensidade Relativa
$[C_{120}H_{88}N_{24}ZnRu_4Cl_4]^{4+}$	2477,6	619,6 (619,4)	81
$[C_{100}H_{72}N_{20}ZnRu_3Cl_3]^{3+}$	2028,6	676,4 (676,2)	100
$[C_{80}H_{56}N_{16}ZnRu_2Cl_2]^{2+}$	1579,6	789,5 (789,8)	20
$[C_{60}H_{40}N_{12}ZnRuCl]^{+}$	1130,6	1130,5 (1130,6)	02
$[Ru(bipy)_2Cl]^{+}$	449,0	449,1 (449,0)	CID
$[C_{120}H_{88}N_{24}ZnRu_4Cl_4(CF_3SO_3^-)]^{3+}$	2626,7	876,1 (875,6)	85
$[C_{100}H_{72}N_{20}ZnRu_3Cl_3(CF_3SO_3^-)]^{2+}$	2177,6	1088,2 (1088,8)	25
$[C_{120}H_{88}N_{24}ZnRu_4Cl_4(CH_3OH)]^{4+}$	2509,6	627,5 (627,4)	14
$[C_{60}H_{41}N_{12}ZnRuCl]^{2+}$	1130,9	565,0(565,9)	9
$[C_{60}H_{42}N_{12}ZnRuCl(CF_3SO_3^-)]^{2+}$	1280,0	645,0 (642,0)	30
$[C_{60}H_{43}N_{12}ZnRuCl(CF_3SO_3^-)_2]^{2+}$	1432,1	715,0 (716,1)	20

Figura III.2: Espectro de massas ESI-MS (A) e ESI-MS/MS do íon $m/z = 604$ (B) de uma solução de $H_2(3-TRPyP)$ em metanol.

Figura III.3: Espectro de massas ESI-MS de uma solução de Zn(3-TRPyP) em metanol.

Figura III.4: Espectro de massas ESI-MS/MS do íon de $m/z = 619$ (A), do íon de $m/z = 676$ (B) e do íon de $m/z = 790$ obtidos pela ionização *electrospray* de uma solução de Zn(3-TRPyP) em metanol.

III.d: Ni(3-TRPyP)

O espectro de massas da supermolécula derivada de níquel é mostrado na Figura III.5 e seu aspecto é similar ao anteriormente descrito para a Zn(3-TRPyP). O pico referente ao íon molecular $[C_{120}H_{88}N_{24}NiRu_4Cl_4]^{4+}$ (MM = 2470,96 a.u.) aparece em $m/z = 618$ ($\Delta(m/z) = 0,25$). Este pode perder um, dois e três íons complexos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$, gerando os sinais em $m/z = 674$ com $\Delta(m/z) = 0,33$ ($[C_{100}H_{72}N_{20}NiRu_3Cl_3]^{3+}$); em $m/z = 786$ com $\Delta(m/z) = 0,50$ ($[C_{80}H_{56}N_{16}NiRu_2Cl_2]^{2+}$) e em $m/z = 1123$ com $\Delta(m/z) = 1,0$ ($[C_{60}H_{40}N_{12}NiRuCl]^{+}$). A fim de minimizar as repulsões entre os grupos positivamente carregados, ocorre também a formação de pares iônicos com o contra-íon, comprovado pelo aparecimento de picos em $m/z = 873$ com $\Delta(m/z) = 0,33$ e $m/z = 1085$ com $\Delta(m/z) = 0,50$, atribuídos aos íons $[C_{120}H_{88}N_{24}NiRu_4Cl_4(CF_3SO_3^-)]^{3+}$ e $[C_{100}H_{72}N_{20}NiRu_3Cl_3(CF_3SO_3^-)]^{2+}$, respectivamente. Percebe-se que essa metaloporfirina apresenta um padrão espectral que indica uma maior estabilidade em comparação aos compostos anteriormente analisados. De fato, não foi observado a formação de ligação axial e fragmentou-se menos, possivelmente devido a uma maior estabilização induzida pelo centro metálico d^8 sobre a ligação Ru-pyP. Os outros sinais de menor intensidade em $m/z = 506$ ($\Delta(m/z) = 0,25$), $m/z = 524$ ($\Delta(m/z) = 0,33$), $m/z = 562$ ($\Delta(m/z) = 0,50$), $m/z = 724$ ($\Delta(m/z) = 0,33$) e $m/z = 861$ ($\Delta(m/z) = 0,50$) também estão relacionados à presença de grupos pirróis ou piridínicos protonados na supermolécula, obtendo-se respectivamente as espécies $[C_{100}H_{73}N_{20}NiRu_3Cl_3]^{4+}$, $[C_{80}H_{57}N_{16}NiRu_2Cl_2]^{3+}$, $[C_{60}H_{41}N_{12}NiRuCl]^{2+}$, $[C_{100}H_{74}N_{20}NiRu_3Cl_3(CF_3SO_3^-)]^{3+}$ e $[C_{80}H_{57}N_{16}NiRu_2Cl_2(CF_3SO_3^-)]^{2+}$.

Todas essas atribuições foram comprovadas por ESI-MS/MS utilizando a técnica CID nos íons de $m/z = 617$, $m/z = 674$ e $m/z = 787$, como mostrado na Figura III.6. A fragmentação do íon $m/z = 617$ resulta na perda de um, dois e três grupos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$, gerando os íons $[C_{100}H_{72}N_{20}ZnRu_3Cl_3]^{3+}$ de $m/z = 674$ e $\Delta(m/z) = 0,33$; $[C_{80}H_{56}N_{16}ZnRu_2Cl_2]^{2+}$ em $m/z = 787$ e $\Delta(m/z) = 0,50$ e $[C_{60}H_{40}N_{12}ZnRuCl]^{+}$ de $m/z = 1123$ com $\Delta(m/z) = 1,0$, respectivamente. Um pequeno fragmento aparece em $m/z = 467$ e $\Delta(m/z) = 1,0$, atribuído à coordenação de uma molécula de água ao fragmento $[Ru(bipy)_2Cl]^+$. Já a fragmentação do íon em $m/z = 674$ gerou sinais em $m/z = 449$ com $\Delta(m/z) = 1,0$ ($[Ru(bipy)_2Cl]^+$); $m/z = 787$ com $\Delta(m/z) = 0,5$ ($[C_{80}H_{56}N_{16}ZnRu_2Cl_2]^{2+}$) e o fragmento m/z

= 1123 com $\Delta(m/z) = 1,0$, após a perda de um e dois complexos metálicos, respectivamente. E, a dissociação do íon $m/z = 787$ gerou dois principais fragmentos em $m/z = 449$ com $\Delta(m/z) = 1,0$ ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$) e em $m/z = 1123$ com $\Delta(m/z) = 1,0$. O resumo de todas as fragmentações sofridas pela Ni(3-TRPyP), é listado na Tabela III.3.

Figura III.5: Espectro de massas ESI-MS de uma solução de Ni(3-TRPyP) em metanol.

Tabela III.3: Resumo dos fragmentos gerados nos experimentos de espectrometria de massa da Ni(3-TRPyP), suas respectivas massas moleculares, relações m/z e intensidades relativas.

Espécie Iônica	MM (a.u.)	m/z exp. (calc.)	Intensidade Relativa
$[C_{120}H_{88}N_{24}NiRu_4Cl_4]^{4+}$	2471,0	618,0 (617,8)	21
$[C_{100}H_{72}N_{20}NiRu_3Cl_3]^{3+}$	2022,0	674,3 (674,0)	100
$[C_{80}H_{56}N_{16}NiRu_2Cl_2]^{2+}$	1573,0	786,1 (786,5)	98
$[C_{60}H_{40}N_{12}NiRuCl]^{+}$	1124,0	1123,2 (1124,0)	12
$[Ru(bipy)_2Cl]^{+}$	449,0	449,0 (449,0)	CID
$[Ru(bipy)_2Cl(CH_3OH)]^{+}$	481,0	483,1 (481,0)	64
$[C_{120}H_{88}N_{24}NiRu_4Cl_4(CF_3SO_3^-)]^{3+}$	2620,0	873,0 (873,3)	17
$[C_{100}H_{72}N_{20}NiRu_3Cl_3(CF_3SO_3^-)]^{2+}$	2171,0	1085,5 (1085,5)	25
$[C_{100}H_{73}N_{20}NiRu_3Cl_3]^{4+}$	2023,1	506,0 (505,8)	15
$[C_{80}H_{57}N_{16}NiRu_2Cl_2]^{3+}$	1574,2	524,0 (524,7)	13
$[C_{60}H_{41}N_{12}NiRuCl]^{2+}$	1125,3	562,0 (562,7)	11
$[C_{100}H_{74}N_{20}NiRu_3Cl_3(CF_3SO_3^-)]^{3+}$	2173,1	724,0 (724,4)	9
$[C_{80}H_{57}N_{16}NiRu_2Cl_2(CF_3SO_3^-)]^{2+}$	1723,2	861,0 (816,6)	12

Figura III.6: (A) Espectro de massas ESI-MS/MS do íon de $m/z = 617$, (B) do íon de $m/z = 674$ e (C) do íon de $m/z = 787$, obtidas pela ionização *electrospray* de uma solução de Ni(3-TRPyP) em metanol.

III.e: Co(3-TRPyP)

O perfil dos espectros de massa das porfirinas coordenadas a metais no estado de oxidação 3+ (Figura III.8) é similar ao daqueles relatados anteriormente, porém com maior tendência à fragmentação. Assim, a Co(3-TRPyP) apresenta o íon molecular $[C_{120}H_{88}N_{24}Co^{III}Ru_4Cl_4]^{5+}$ (MM = 2471,2 a.u.) em $m/z = 494$ com $\Delta(m/z) = 0,20$ (Figura III.7). Um fato interessante e inusitado foi o aparecimento do sinal em $m/z = 618$ com $\Delta(m/z) = 0,25$ correspondente ao fragmento $[C_{120}H_{88}N_{24}Co^{II}Ru_4Cl_4]^{4+}$. Note que este contém o metal central num estado de oxidação menor, indicando a ocorrência do processo de redução do íon Co^{III} para Co^{II} no spray. A maior repulsão eletrostática entre os complexos de rutênio provocada pelo aumento da carga total para 5+ e conseqüente diminuição da força de ligação dos mesmos com os átomos de nitrogênio dos grupos piridil ponte, deve ser o responsável pela menor estabilidade do íon molecular no estado gasoso. As fragmentações sempre geram grupos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$ com $m/z = 449$ com $\Delta(m/z) = 1,0$, e o respectivo complexo por coordenação com uma molécula de solvente (metanol), dando o sinal $m/z = 481$ com $\Delta(m/z) = 1,0$ do fragmento $[Ru(bipy)_2(CH_3OH)Cl]^+$.

A perda de um complexo $[Ru(bipy)_2Cl]^+$ gera o íon $[C_{100}H_{72}N_{20}Co^{III}Ru_3Cl_3]^{4+}$, evidenciado pela presença de sinais em $m/z = 505$ com $\Delta(m/z) = 0,25$ e $m/z = 675$ com $\Delta(m/z) = 0,33$, atribuído ao fragmento $[C_{100}H_{72}N_{20}Co^{II}Ru_3Cl_3]^{3+}$. Já a perda de dois complexos, gerando o íon $[C_{80}H_{56}N_{16}Co^{III}Ru_2Cl_2]^{3+}$ e $[C_{80}H_{56}N_{16}Co^{II}Ru_2Cl_2]^{2+}$, é comprovado pela presença de sinais em $m/z = 524$ com $\Delta(m/z) = 0,33$ e $m/z = 787$ com $\Delta(m/z) = 0,5$, respectivamente. A perda de três complexos periféricos gera o íon $[C_{60}H_{40}N_{12}Co^{III}RuCl]^{2+}$ de $m/z = 562$ com $\Delta(m/z) = 0,5$. O aparecimento de fragmentos da supermolécula contendo íons Co^{III} e Co^{II} é explicado em função do baixo potencial redox dessa reação. Um comportamento similar foi observado no caso do derivado da manganês porfirina (mostrada na próxima seção).^[160,170,171]

Outra característica interessante desses íons no estado gasoso é a forte tendência de formação de pares-iônicos com o contra-íon $CF_3SO_3^-$, formando as espécies $[C_{120}H_{88}N_{24}Co^{III}Ru_4Cl_4(CF_3SO_3^-)]^{4+}$ de $m/z = 655$ com $\Delta(m/z) = 0,25$ e $[C_{120}H_{88}N_{24}Co^{II}Ru_4Cl_4(CF_3SO_3^-)]^{3+}$ de $m/z = 874$ com $\Delta(m/z) = 0,33$. Neste caso, devido à carga 5+ do íon molecular, também foi observado a formação do par-iônico com dois

contra-íons gerando a espécie $[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Co}^{\text{III}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]^{3+}$ de $m/z = 923$ com $\Delta(m/z) = 0,33$. Outros sinais resultantes desse tipo de associação podem ser vistos em $m/z = 724$ com $\Delta(m/z) = 0,33$ e $m/z = 1086$ com $\Delta(m/z) = 0,5$, relativos aos fragmentos $[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{Co}^{\text{III}}\text{Ru}_3\text{Cl}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{3+}$ e $[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{Co}^{\text{II}}\text{Ru}_3\text{Cl}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{2+}$, respectivamente. O fragmento $[\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{Co}^{\text{III}}\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{2+}$ aparece em $m/z = 787$ com $\Delta(m/z) = 0,5$. Os outros sinais observados estão relacionados a interações entre os fragmentos da supermolécula com moléculas de solvente, pois Co(II) liga facilmente uma molécula na posição axial, o que é exemplificado pelo $m/z = 626$ com $\Delta(m/z) = 0,25$ ($[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Co}^{\text{II}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{OH})]^{4+}$); $m/z = 685$ com $\Delta(m/z) = 0,33$ ($[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{Co}^{\text{II}}\text{Ru}_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{OH})]^{3+}$) e $m/z = 803$ com $\Delta(m/z) = 0,5$ ($[\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{Co}^{\text{II}}\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$). Os sinais referentes aos fragmentos contendo Co(III) com dois ligantes axiais deveriam ter sido observados, mas provavelmente seus sinais foram ocultados por outros de maior intensidade. A lista de todos os fragmentos gerados no processo de ionização electrospray a partir de uma solução de Co(3-TRPyP) são mostrados na Tabela III.4.

Tabela III.4: Lista dos fragmentos gerados no processo de ionização electrospray a partir de uma solução de Co(3-TRPyP), suas respectivas massas moleculares, relações m/z e intensidades relativas.

Espécie Iônica	MM (a.u.)	m/z exp. (calc.)	Intensidade Relativa
$[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Co}^{\text{III}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4]^{5+}$	2471,2	494,1 (494,2)	06
$[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{Co}^{\text{III}}\text{Ru}_3\text{Cl}_3]^{4+}$	2022,2	505,6 (505,5)	23
$[\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{Co}^{\text{III}}\text{Ru}_2\text{Cl}_2]^{3+}$	1573,2	524,1 (524,4)	19
$[\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{Co}^{\text{III}}\text{RuCl}]^{2+}$	1124,2	562,2 (562,1)	15
$[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Co}^{\text{II}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4]^{4+}$	2471,2	618,1 (617,8)	71
$[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{Co}^{\text{II}}\text{Ru}_3\text{Cl}_3]^{3+}$	2022,2	674,7 (674,1)	100
$[\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{Co}^{\text{II}}\text{Ru}_2\text{Cl}_2]^{2+}$	1573,2	786,2 (786,6)	22

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$	449,0	449,1 (449,0)	15
$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CH}_3\text{OH})\text{Cl}]^+$	481,0	481,1 (481,1)	36
$[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Co}^{\text{III}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{4+}$	2620,1	655,0 (655,0)	19
$[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Co}^{\text{III}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]^{3+}$	2769,1	923,4 (923,0)	12
$[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{Co}^{\text{III}}\text{Ru}_3\text{Cl}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{3+}$	2171,1	723,8 (723,7)	31
$[\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{Co}^{\text{III}}\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{2+}$	1722,1	861,1 (861,0)	11
$[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Co}^{\text{II}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{3+}$	2620,1	873,8 (873,4)	32
$[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{Co}^{\text{II}}\text{Ru}_3\text{Cl}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{2+}$	2171,1	1085,6 (1085,5)	08
$[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Co}^{\text{II}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{OH})]^{4+}$	2503,2	625,2 (625,8)	20
$[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{Co}^{\text{II}}\text{Ru}_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{OH})]^{3+}$	2054,2	684,8 (684,7)	43
$[\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{Co}^{\text{II}}\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$	1605,2	802,8 (802,6)	11

Todas as atribuições foram comprovadas pela técnica de dissociação induzida por colisão dos fragmentos de $m/z = 618$ (Figura III.8B). O que se observa é o aparecimento do pico base em $m/z = 618$ com $\Delta(m/z) = 0,25$ atribuído ao $[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Co}^{\text{II}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4]^{4+}$ aliado ao fragmento em $m/z = 626$ com $\Delta(m/z) = 0,25$ correspondente ao íon $[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Co}^{\text{II}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{OH})]^{4+}$. Outros sinais podem ser atribuídos a perda de um ($m/z = 675$ com $\Delta(m/z) = 0,33$) e dois ($m/z = 787$ com $\Delta(m/z) = 0,50$) complexos de rutênio periféricos ($m/z = 449$ com $\Delta(m/z) = 1,0$). Além disso, percebe-se a existência de sinais de pequena intensidade em $m/z = 467$ com $\Delta(m/z) = 1,0$ e $m/z = 481$ com $\Delta(m/z) = 1,0$ correspondentes à ligação de solvente H_2O e CH_3OH na esfera de coordenação do complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$.

Figura III.7: Espectro de massas ESI-MS do envelope isotópico do íon de $m/z = 494$, encontrado no espectro da Co(3-TRPyP), obtidas pela ionização *electrospray* de uma solução de Co(3-TRPyP) em metanol.

Figura III.8: (A) Espectro de massas ESI-MS e (B) ESI-MS/MS do íon $m/z = 618$, obtidos pela ionização *electrospray* de uma solução de Co(3-TRPyP) em metanol.

III.f: Mn(3-TRPyP)

Padrões de fragmentação semelhantes aos da Co(3-TRPyP) foram observados para a Mn(3-TRPyP), a qual apresenta os íons moleculares $[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4]^{5+}$ (MM = 2467.21 a.u.) de $m/z = 494$ com $\Delta(m/z) = 0,20$ (distribuição isotópica similar a Figura III.7) e $[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4]^{4+}$ de $m/z = 617$ com $\Delta(m/z) = 0,25$ (Figura III.9A). A perda de um complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ ($m/z = 449$ com $\Delta(m/z) = 1,0$) gera o íon $[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_3\text{Cl}_3]^{4+}$ de $m/z = 505$ com $\Delta(m/z) = 0,25$, enquanto a perda de dois e três complexos fornece o íon $[\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_2\text{Cl}_2]^{3+}$ de $m/z = 523$ com $\Delta(m/z) = 0,33$ e $[\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{Mn}^{\text{III}}\text{RuCl}]^{2+}$ em $m/z = 560$ com $\Delta(m/z) = 0,50$, ao passo que o sinal em $m/z = 671$ com $\Delta(m/z) = 1,0$ corresponde a perda dos quatro complexos coordenados ao anel porfirínico gerando a manganês porfirina de partida ($[\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Mn}]^+$). O pico em $m/z = 481$ com $\Delta(m/z) = 1,0$ é atribuído ao íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CH}_3\text{OH})\text{Cl}]^+$.

Analogamente ao caso da Co(3-TRPyP), os cátions gerados tendem a se associar com até dois ânions CF_3SO_3^- , como evidenciado pelo aparecimento dos picos de $m/z = 922$ com $\Delta(m/z) = 0,33$ ($[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]^{3+}$) e de $m/z = 1160$ com $\Delta(m/z) = 0,50$ ($[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_3\text{Cl}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]^{2+}$). O sinal em $m/z = 654$ com $\Delta(m/z) = 0,25$ pode ser atribuído ao íon $[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{4+}$, enquanto o íon $m/z = 722$ com $\Delta(m/z) = 0,33$ e $m/z = 859$ com $\Delta(m/z) = 0,50$ são consistentes com a formação dos íons $[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_3\text{Cl}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{3+}$ e $[\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{2+}$, respectivamente.

Figura III.9: Espectro (A) ESI-MS de uma solução de Mn(3-TRPyP) e (B) ESI-MS/MS do íon de $m/z = 523$, obtidos pela ionização *electrospray* de uma solução em metanol.

Todas as atribuições foram comprovadas pela técnica CID dos fragmentos em $m/z = 523$, $m/z = 654$ e $m/z = 922$. Quando analisado o fragmento de $m/z = 523$ (Figura III.9B), observa-se a presença de um pico base em $m/z = 560$ com $\Delta(m/z) = 0,5$ ($[\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{Mn}^{\text{III}}\text{RuCl}]^{2+}$), bem como em $m/z = 449$ com $\Delta(m/z) = 1,0$ ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$); $m/z = 523$ com $\Delta(m/z) = 0,33$ ($[\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_2\text{Cl}_2]^{3+}$) e $m/z = 671$ com $\Delta(m/z) = 1,0$ ($[\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Mn}]^+$). Ao se analisar o fragmento de $m/z = 654$ ($\Delta(m/z) = 0,25$) relativo ao fragmento $[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{4+}$ (Figura III.10A), percebe-se um pico em $m/z = 722$ com $\Delta(m/z) = 0,33$ ($[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_3\text{Cl}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{3+}$) e outro em $m/z = 449$ com $\Delta(m/z) = 1,0$ ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$), juntamente com um sinal de $m/z = 859$ com $\Delta(m/z) = 0,5$ e $m/z = 654$ com $\Delta(m/z) = 0,25$, atribuídos respectivamente aos fragmentos $[\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{2+}$ e $[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{4+}$. Por fim, detalhando as fragmentações originadas a partir do íon $m/z = 922$ com $\Delta(m/z) = 0,33$ (Figura III.10B), nota-se a presença de um pico intenso correspondente ao íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, enquanto sinais menores aparecem em $m/z = 1159$ com $\Delta(m/z) = 0,5$, $m/z = 922$ com $\Delta(m/z) = 0,33$ e $m/z = 859$ com $\Delta(m/z) = 0,5$, atribuídos às espécies $[\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_3\text{Cl}_3(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]^{2+}$, $[\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{N}_{24}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]^{3+}$ e $[\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{2+}$, respectivamente.

Assim, pode-se notar que tanto os derivados da manganês quanto da cobalto porfirina, apresentam um padrão de fragmentação característico, decorrente do aumento de carga global da supermolécula para 5+, à possibilidade de haver reações redox envolvendo aqueles íons no *spray* e a capacidade coordenante dos mesmos. Além disso, verificou-se que Mn(3-TRPyP) fragmenta-se menos e possui uma tendência menor de sofrer redução ao complexo de Mn(II), o que pode ser explicado pelo fato de haver uma maior interação entre os orbitais $d\pi$ do Mn(III) com os orbitais $p\pi$ do anel porfirínico e ao potencial redox mais negativo para aquele processo.^[172,173] Além disso, verificou-se uma maior tendência de associação com o contra-íon gerando pares iônicos, para neutralizar a elevada carga elétrica da supermolécula. De fato, as M(TRPyP) devem ser os primeiros exemplos de compostos que geram espécies com cargas 4+ e 5+ estáveis no estado gasoso. A lista de todos os fragmentos gerados pela técnica electrospray a partir de uma solução metanólica de Mn(3-TRPyP) é mostrado na Tabela III.5.

Tabela III.5: Lista dos fragmentos gerados no processo de ionização electrospray a partir de uma solução de Mn(3-TRPyP), suas respectivas massas moleculares, relações m/z e intensidades relativas.

Espécie Iônica	MM (a.u.)	m/z exp. (calc.)	Intensidade Relativa
$[C_{120}H_{88}N_{24}Mn^{III}Ru_4Cl_4]^{5+}$	2467,2	493,1 (493,4)	04
$[C_{100}H_{72}N_{20}Mn^{III}Ru_3Cl_3]^{4+}$	2018,2	504,4 (504,5)	19
$[C_{80}H_{56}N_{16}Mn^{III}Ru_2Cl_2]^{3+}$	1569,2	523,2 (523,1)	32
$[C_{60}H_{40}N_{12}Mn^{III}RuCl]^{2+}$	1120,2	560,3 (560,1)	14
$[C_{120}H_{88}N_{24}Mn^{II}Ru_4Cl_4]^{4+}$	2467,2	616,5 (616,8)	17
$[C_{100}H_{72}N_{20}Mn^{II}Ru_3Cl_3]^{3+}$	2018,2	672,5 (672,3)	14
$[Ru(bipy)_2Cl]^+$	449,0	449,1 (449,0)	55
$[Ru(bipy)_2(CH_3OH)Cl]^+$	481,0	481,1 (481,1)	100
$[C_{120}H_{88}N_{24}Mn^{III}Ru_4Cl_4(CF_3SO_3^-)]^{4+}$	2616,1	654,3 (654,0)	64
$[C_{120}H_{88}N_{24}Mn^{III}Ru_4Cl_4(CF_3SO_3^-)_2]^{3+}$	2765,0	921,5 (921,7)	35
$[C_{100}H_{72}N_{20}Mn^{III}Ru_3Cl_3(CF_3SO_3^-)]^{3+}$	2167,1	722,5 (722,4)	13
$[C_{100}H_{72}N_{20}Mn^{III}Ru_3Cl_3(CF_3SO_3^-)_2]^{2+}$	2316,1	1158,5 (1158,1)	02
$[C_{80}H_{56}N_{16}Mn^{III}Ru_2Cl_2(CF_3SO_3^-)]^{2+}$	1718,1	859,5 (859,0)	03
$[C_{120}H_{88}N_{24}Mn^{II}Ru_4Cl_4(CF_3SO_3^-)]^{3+}$	2616,1	872,5 (872,0)	04
$[C_{100}H_{72}N_{20}Mn^{II}Ru_3Cl_3(CF_3SO_3^-)]^{2+}$	2167,1	1083,6 (1083,5)	02

Portanto, os derivados metalados apresentam padrão de fragmentação similar ao da correspondente porfirina base livre, onde os complexos no estado gasoso exibem uma estabilidade relativamente alta apesar das elevadas repulsões eletrostáticas. A maneira de minimizá-las é por associação com ânions do contra-íon formando pares-iônicos, ou por quebra da ligação Ru–piridina ponte. Os derivados M(III) apresentaram uma maior tendência à fragmentação no estado gasoso, devido à presença de uma carga positiva no

centro da molécula, e aumento da carga global da molécula para 5+. A menor tendência dos complexos Mn(III)P^+ de se reduzirem a Mn(II)P provavelmente se deve à maior interação dos orbitais $d\pi$ do Mn(III) com os orbitais $p\pi$ do anel porfirínico. As diferenças no grau de fragmentação de espécies análogas podem ser atribuídas aos efeitos eletrônicos induzidos pela coordenação dos íons de metal de transição. Também se observou a presença de sinais de menor intensidade referentes à presença de prótons nas supermoléculas ou nos fragmentos gerados, possivelmente gerando grupos $-\text{NH}^+$ piridínicos ou até mesmo pirrólicos. Por fim, as espécies supermoleculares M(3-TRAPyP) e M(4-TRAPyP) , onde M = zinco(II), níquel(II), ferro(III), manganês(III) e cobalto(III), apresentaram um padrão de fragmentação muito complexo e que não foi possível ser interpretado até o momento. Este fato provavelmente se deve às cargas 8+ e 9+ que devem induzir repulsões eletrostáticas suficientemente intensas a ponto de provocar a fragmentação do próprio anel porfirínico e dos ligantes bipyridina. E, um resumo geral do mecanismo proposto para a fragmentação das M(TRPyP)s é dado na Figura III.11. Os possíveis prótons que podem estar ligados aos fragmentos observados foram omitidos por motivos de melhor visualização.

Figura III.10: Espectro de massas (A) ESI-MS/MS do íon com $m/z = 654$ e (B) do íon com $m/z = 922$, obtidas por electrospray de uma solução de Mn(3-TRPyP) em metanol.

Figura III.11: Esquema mostrando o mecanismo de fragmentação proposto para as supermoléculas $M(3\text{-TRPyP})$. As possíveis protonações foram omitidas para melhor visualização.

IV – ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

A espectroscopia eletrônica é uma poderosa ferramenta na identificação de compostos porfirínicos, visto que os mesmos apresentam bandas características na região do ultravioleta/visível, tais como as bandas Qs de baixa intensidade e a Soret de alta absortividade molar, próprias da estrutura macrocíclica aromática.^[19] Cada espécie porfirínica, seja a base-livre, os respectivos derivados metalados ou protonado, apresenta sua peculiaridade. Isso se deve ao grau de interação entre os diferentes metais com o anel porfirínico e também das características intrínsecas de cada metal. Além disso, nos casos das porfirinas supermoleculares, existe também a presença dos complexos de rutênio polipiridina periféricos, que também são cromóforos. Assim, na faixa de 250 a 1000 nm, existem várias bandas de absorção relacionadas às subunidades constituintes.

Figura IV.1: Espectros eletrônicos das espécies estudadas, em solução de MeOH.

IV.a: Espectros Eletrônicos de Absorção

Na Figura IV.1 são mostrados os espectros dos principais compostos estudados nessa tese e também as respectivas deconvoluções espectrais. Para todos os derivados, percebe-se uma intensa banda em 294 nm, atribuída a transição interna $p\pi \rightarrow p\pi^*$ dos ligantes bipyridina de cada complexo de rutênio. Além disso, duas bandas características de transição de transferência de carga metal-ligante ($MLCT_2$ e $MLCT_1$) são encontradas em torno de 360 e 490 nm, envolvendo transições $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow bipy(p\pi^*)$, respectivamente. A banda de menor energia também contém contribuições da transição $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow pyP(p\pi^*)$, nas regiões de maior energia. A banda Soret ou transição interna $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel porfirínico encontra-se em torno de 420 nm, enquanto as bandas Qs encontram-se na região de 500 a 700 nm. Quatro bandas são observadas no caso da porfirina base-livre, mas se reduzem para duas quando o anel é metalado ou protonado.^[19] Pode-se perceber que os espectros UV-Vis das porfirinas supermoleculares (Figura IV.1) são similares, exceto no caso do derivado de manganês. Neste caso, observa-se um perfil diferenciado^[36,172,174,175] que reflete uma maior interação entre os orbitais $d\pi$ do Mn(III) com os orbitais $p\pi$ do anel porfirínico.^[172] Assim, a denominação das bandas também é diferente das demais metaloporfirinas sendo designada por algarismos romanos. Assim, as bandas de maior energia em 374 ($\log \epsilon = 4,9$) e 399 nm (4,9) são denominadas bandas VI e V_a, enquanto que a banda V foi encontrada em 464 nm (5,2). Esta banda, que apresenta perfil similar à banda Soret, é atribuída a uma transição de transferência de carga por Asher *et alli*^[176] ou de transferência de carga misturada com caráter $p\pi \rightarrow p\pi^*$ por Goutermann *et alli*.^[19] Além disso, há a presença das bandas IV ou Q₍₁₋₀₎ e III ou Q₍₀₋₀₎ em 560 (4,3) e 595 nm (3,9), respectivamente. Outras duas bandas de menor intensidade aparecem no vermelho, mais especificamente em 680 nm (1,6) e 770 nm (1,4), cuja origem é atribuída às transições de transferência de carga. Geralmente são associadas a transições envolvendo a transferência de carga dos orbitais a_{1u} e $a_{2u} \rightarrow d_{xz}$ e d_{yz} , cuja visualização e separação tornam-se mais perceptíveis quando ligantes como pirazina, piridina ou imidazol axialmente são coordenados axialmente.^[172]

Um resumo de todas as bandas de absorção dos compostos estudados é mostrado na Tabela IV.1, assim como as respectivas absorvidades molares em unidade de $\log_{10}$. Quando esses resultados são comparados com aqueles obtidos para os isômeros planares

M(4-TRPyP)^[150], percebe-se que as bandas de absorção da porfirina nos isômeros *meta* são mais intensas e finas. Tal fato sugere diferenças nas interações entre o anel porfirínico e os complexos de rutênio via ligante ponte piridina, o que foi confirmado por meio de cálculos teóricos a nível semi-empírico.^[177] Observou-se que o acoplamento eletrônico na H₂(4-TRPyP) é muito maior que no correspondente derivado não-planar. Por exemplo, observou-se que o HOMO (OM373) da H₂(4-TRPyP) possui ~24% de contribuição do anel porfirínico, 10% do ligante ponte piridina e ~66% dos complexos periféricos. Por outro lado, a contribuição do anel porfirínico do H₂(3-TRPyP) para o HOMO (OM373) é comparativamente muito menor (~1,9%)), sendo a contribuição da piridina ponte equivalente 9%, indicando que o orbital está essencialmente localizado nos complexos de rutênio periféricos.^[177]

Tabela IV.1: Bandas de absorção das porfirinas supramoleculares em solução de metanol (log₁₀ε).

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*$	MLCT ₂ [*]	Soret	MLCT ₁ [*]	Q ₁₋₀	Q ₀₋₀
H ₂ (3-TRPyP)	294 (5,2)	~365 (4,6)	417 (5,3)	~490 (4,5)	513 (4,6) 588 (4,0)	547 (4,2) 650(4,4)
H ₄ (3-TRPyP) ²⁺	294 (5,2)	~365 (4,6)	444 (5,4)	~490 (4,5)	600 (4,1)	650(4,4)
Co(3-TRPyP)	294 (5,2)	~355 (4,6)	431 (5,1)	~490 (4,5)	548 (4,3)	593(3,8)
Fe(3-TRPyP)	294 (5,2)	~354 (4,6)	415 (5,1)	~490 (4,4)	566 (3,9)	625 (3,5)
Mn(3-TRPyP)	294 (5,2)	~355 (4,6)	464 (4,9)	~495 (4,5)	560 (4,2)	597 (3,9)
Ni(3-TRPyP)	294 (5,2)	~350 (4,3)	411 (5,3)	~480 (4,2)	526 (4,3)	561 (3,8)
Zn(3-TRPyP)	294 (5,3)	~355 (4,5)	429 (5,4)	~490 (4,4)	560 (4,3)	599 (3,7)

^{*}Ru^{II}(dπ) → bipy(pπ^{*}).

Esses resultados teóricos estão em perfeito acordo com os dados experimentais, uma vez que a primeira oxidação está localizada nos grupos periféricos, como mostrado nos Capítulos de V e VI, relativos aos estudos eletroquímicos por voltametria cíclica e espectroeletroquímica. Por outro lado, o LUMO (OM374), em ambos os derivados, está essencialmente localizado no anel porfirínico e na piridina ponte (>98%). Esse fato também corrobora os dados experimentais de espectroscopia, fotofísica e eletroquímica. É

interessante notar que a coordenação dos íons de metais da primeira série de transição ao anel apenas perturba os níveis eletrônicos, de modo que um comportamento similar é esperado no caso dos derivados metalados, exceto quando os mesmos são eletroquimicamente ativos.

IV.b: Espectros Eletrônicos de Emissão

As porfirinas base-livre e metaloporfirinas de íons de camada completa como o Zn(II) emitem intensamente quando excitadas na banda Soret ou Qs, sendo que os espectros de fluorescência geralmente apresentam as duas bandas vibrônicas do estado excitado de menor energia. Por exemplo, a H₂(3-TRPyP) fluoresce a temperatura ambiente em solução de etanol, exibindo bandas em 658 e 708 nm, como mostrado na Figura IV.2A, enquanto que a Zn(3-TRPyP) apresenta duas bandas de emissão em 606 e 658 nm (Figura IV.2B). O mesmo padrão de emissão é observado na H₂(3-TPyP) e Zn(3-TPyP), indicando que os estados emissores são os mesmos e centrados na porfirina.^[20] Além disso, pode-se afirmar que a geometria do estado singlete excitado é um pouco “*mais parecida*” com a do estado fundamental no caso da espécie metalada, já que a diferença entre as bandas de menor energia para a absorção e de maior energia para a emissão é ligeiramente menor (6 nm para Zn(3-TRPyP) e 9 nm para H₂(3-TRPyP)). Tal fato também está relacionado com a maior rigidez estrutural devido à coordenação do íon Zn(II).

Figura IV.2: Espectros eletrônicos de absorção (—) e de emissão (...) da H₂(3-TRPyP) (A) e da Zn(3-TRPyP) (B), em solução de etanol, a temperatura ambiente. Escala da esquerda para absorção e da direita para emissão ($\lambda_{\text{exc.}} = \text{Soret}$).

Em vidro de etanol (77 K), tanto a $H_2(3\text{-TRPyP})$ quanto a $H_2(4\text{-TRPyP})$ exibem duas bandas de fluorescência em 655 e 710 e uma banda de fosforescência em 840 nm, quando excitadas em quaisquer uma de suas bandas de absorção (420 ou 514 nm). A banda de fosforescência é observada com maior intensidade quando aquelas supermoléculas são excitadas em 514 nm, onde a contribuição da banda MLCT é predominante. Além disso, essa banda de menor energia em 840 nm é muito similar àquela relatada para a $H_2(4\text{-TMPyP})$ em 860 nm, a qual atribui-se como sendo de fosforescência a 77 K.^[178] Por outro lado, os respectivos espectros de excitação reproduzem o espectro de absorção das $H_2(\text{TRPyP})$, inclusive na região das bandas MLCT, quando são monitoradas tanto na banda de fluorescência como de fosforescência ($\lambda_{\text{exc.}} = 655$ e 840 nm, respectivamente). Isso indica a existência de um processo de transferência de energia dos complexos de rutênio periféricos tanto para os estado excitado singlete como para o estado triplete das porfirinas supermoleculares.^[179,180] Tal fato é muito interessante, porque mostra que apesar do isômero *meta* ter um acoplamento eletrônico relativamente menor entre suas subunidades, ainda pode-se observar o fenômeno de transferência de energia.

Um comportamento semelhante foi observado no caso dos isômeros $H_2(4\text{-TRPyP})$ e $Zn(4\text{-TRPyP})$. A diferença encontra-se nos valores dos rendimentos quânticos de fluorescência ϕ_F , mostrados na Tabela IV.2. Pode-se notar que a coordenação dos grupos metálicos na periferia do anel porfirínico diminui o valor de ϕ_F dos isômeros *para* e *meta* por duas e três ordens de grandeza, respectivamente, quando comparado as $H_2(4\text{-TPyP})$ e $H_2(3\text{-TPyP})$. Esse comportamento se deve ao aumento da velocidade dos processos de relaxação (conversão interna) e também de cruzamento intersistema induzido pela presença dos complexos de rutênio, bem como do maior momento de dipolo do $H_2(3\text{-TRPyP})$ ($\mu_{\text{meta}} \sim 10D$ e $\mu_{\text{para}} \sim 0.0D$).^[177] De fato, verificou-se que o cruzamento intersistema é o processo preponderante, sendo o tempo de vida da espécie no estado triplete excitado suficientemente longo para transferir energia para o O_2 , gerando oxigênio singlete. Os tempos de vida do estado triplete das $M(3\text{-TRPyP})$ s foram consistentemente maiores, mostrando que o efeito do acoplamento eletrônico contribui significativamente para a desativação desse estado excitado. E também, corroborando os resultados de

rendimento quântico de formação de oxigênio singlete encontrados, os quais são ligeiramente maiores no caso do isômero *meta*.

Tabela IV.2: Bandas de emissão, rendimento quântico de fluorescência ϕ_F , tempo de vida do estado excitado triplete τ_0^T e rendimento quântico de formação de oxigênio singlete, em solução de etanol (*) e metanol (#). Padrão $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$.

Composto	Q_{0-0} (nm) [*]	Q_{0-1} (nm) [*]	ϕ_F [#]	τ_0^T (μs) [#]	ϕ_Δ [*]
H ₂ (3-TRPyP)	658	714	$2,7 \times 10^{-5}$	1,9	0,91
H ₂ (4-TRPyP)	656	712	10×10^{-5}	0,21	0,48
Zn(3-TRPyP)	606	658	$7,9 \times 10^{-5}$	3,2	0,85
Zn(4-TRPyP)	606	655	$1,3 \times 10^{-5}$	1,0	0,76

IV.c: Titulação Ácido-Base

Dois dos nitrogênios pirrólicos do anel das porfirinas base-livre podem ser protonadas provocando significativas alterações espectrais, como pode ser observado na titulação espectrofotométrica mostrada na Figura IV.3. À medida que se diminui o pH foi observado o deslocamento da banda Soret de 415 para 436 nm, enquanto as quatro bandas Qs desaparecem dando lugar a duas em 600 e 645 nm. O valor de pK_a da porfirina supermolecular pode ser determinado a partir dos dados experimentais, considerando-se um equilíbrio envolvendo dois prótons^[18] como mostrado nas equações IV.1 a IV.3.

$$\log\left(\frac{[\text{H}_2\text{P}]}{[\text{H}_4\text{P}^{2+}]}\right) = pK_a - 2pH \quad (\text{IV.2})$$

ou

$$\log\left(\frac{A_x - A_\infty}{A_0 - A_x}\right) = pK_a - 2pH \quad (\text{IV.3})$$

onde:

A_x é a absorbância num determinado valor de pH e de comprimento de onda;

A_∞ é a absorbância da espécie protonada e;

A_0 é a absorbância da espécie desprotonada.

Figura IV.3: Espectros UV-Vis de uma solução aquosa de $H_2(3-TRPyP)$ durante adição de solução de HCl, de modo a variar o pH na faixa de 6,0 a 1,0.

Portanto, plotando-se um gráfico do logaritmo decimal das razões entre as concentrações em função dos valores de pH foi obtido uma reta cujo coeficiente angular é igual a $-2,1$ e o coeficiente linear igual a $2,2$. Este último corresponde ao valor de pK_a da supermolécula. Esse valor é um pouco maior que aquele obtido para o isômero $H_2(4-TRPyP)$ ($2,0$), evidenciado uma maior densidade eletrônica sobre a porfirina e maior facilidade de protonação da $H_2(3-TRPyP)$. A maior acidez da primeira pode ser atribuído a maior redistribuição de densidade de carga devido ao maior acoplamento eletrônico na $H_2(4-TRPyP)$. Esse fato foi evidenciado pelo aparecimento de uma intensa banda de transferência de carga $[Ru^{II}(d\pi) \rightarrow H_4(4-TPyP)^{2+}]$ em torno de 700 nm no espectro daquela espécie protonada, enquanto o isômero *meta* apresentou um espectro convencional.

Avaliando-se os valores de pK_a de alguns compostos similares, é possível compreender melhor o efeito da coordenação dos complexos de rutênio sobre o

macrocíclico aromático. De fato, a coordenação dos complexos de rutênio provoca uma diminuição menor do pKa que a ligação de grupos metila, como mostrado na Tabela IV.3, sugerindo que são receptores de elétrons mais fracos que os grupos metila. Por outro lado, os valores de ΔpK_a foram menores para os isômeros *meta*, como esperado para uma menor comunicação eletrônica entre as subunidades. Contudo, esses deslocamentos foram pequenos quando comparados ao aumento excepcional de duas unidades de pKa observados para a supermolécula $H_2(3-PCFP)$, obtida pela coordenação de quatro grupos $[Fe(CN)_5]^{3-}$ aos nitrogênios piridínicos da $H_2(3-TPyP)$.^[181]

Tabela IV.3: Valores de pKa para a protonação do anel porfirínico de isômeros *meta* e *para* do $H_2(TMPyP)$ e $H_2(TRPyP)$ em solução aquosa, a temperatura ambiente.

Composto	pK _a	Composto	pK _a
$H_2(3-TPyP)$	2,1*	$H_2(4-TPyP)$	1,8*
$H_2(3-TMPyP)$	1,8*	$H_2(4-TMPyP)$	1,4*
$H_2(3-TRPyP)$	2,2	$H_2(4-TRPyP)$	2,0

*Obtidos na literatura^[20].

IV.d: Ligação Axial

Uma das maneiras de se analisar os efeitos eletrônicos resultantes da coordenação dos complexos de rutênio na periferia das metaloporfirinas é estudar os equilíbrios de coordenação axial (eq. IV.4).

As constantes de equilíbrio de formação da ligação axial (Ks) com ligantes tais como imidazol (Im) e piridina (Py), podem ser calculadas utilizando-se o método espectrofotométrico de Rose-Draco^[182].

$$\frac{1}{K} = \frac{A - A_0}{\epsilon_x - \epsilon_0} - [MP]_t - [L]_t + \frac{[MP]_t \cdot [L]_t \cdot (\epsilon_x - \epsilon_0)}{A - A_0} \quad (IV.5)$$

Usando-se a Equação IV.5, onde $A - A_0$ é a diferença de absorbância num dado comprimento de onda; ϵ_x e ϵ_0 são as absorvâncias molares da espécie coordenada e inicial, e $[MP]_t$ e $[L]_t$ são as concentrações totais de metaloporfirina e ligante, respectivamente. Apenas K e ϵ_x são incógnitas que podem ser encontradas a partir do gráfico de K^{-1} em função de uma faixa de valores esperados para ϵ_x , em diferentes razões de $[MP]_t / [L]_t$. Dessa forma, o valor correto de ϵ_x será dado pela intersecção das retas correspondentes a cada condição experimental.

Assim, um exemplo típico é mostrado na Figura IV.4. O espectro de absorção da Zn(3-TRPyP) é bastante susceptível à coordenação axial. Logo, a medida em que se adiciona água à solução do complexo em AN, observa-se o deslocamento hipsocrômico das bandas Soret e Qs de 437, 571 e 613 nm para 428, 560 e 598 nm, respectivamente, com pontos isosbéticos bem definidos em 396, 433, 565 e 602 nm. Tal comportamento evidencia um equilíbrio simples envolvendo duas espécies, ou seja, a troca do ligante CH_3CN por OH_2 , com uma constante de formação de ligação axial cujo valor determinado é $K = 7,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$. Contudo, um deslocamento batocrômico de 7 nm das bandas da Zn(3-TRPyP) foi observado na presença de imidazol, com um valor de constante de formação de ligação axial $K = 1,3 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$, indicando a troca do ligante OH_2 axial por imidazol. Essas características são típicas de metaloporfirinas como as de zinco, onde o LUMO é preferencialmente estabilizado por ligantes com capacidade de retrodoação π , diminuindo a energias das transições $\pi \rightarrow \pi^*$.^[183-185] Adicionando-se piridina foi observado um comportamento similar ao daquele da reação com imidazol (detalhe da Figura IV.4).

Outras metaloporfirinas supermoleculares M(3-TRPyP), como aquelas de níquel(II), manganês(III), cobalto(III) e ferro(III) também foram investigadas espectroscopicamente na presença de ligantes *N*-heterocíclicos, como piridina e imidazol. Verificou-se em experimentos de espectrometria de massas, que no estado gasoso, os derivados de zinco(II) coordenam apenas um ligante axial, enquanto os derivados de níquel(II) não formam ligações axiais. Já os derivados de ferro(III), manganês(III) e cobalto(III) apresentam duas

moléculas ligadas axialmente. Esse comportamento é similar ao observado para essas espécies em solução.

Figura IV.4: Espectros eletrônicos após adições de alíquotas de água e imidazol a uma solução 2,5 e 6,8 μM de Zn(3-TRPyP) em acetonitrila, respectivamente,. Em detalhe: Variação espectral observado durante a adição de piridina a uma solução aquosa de Zn(3-TRPyP).

Variações espectrais típicas observadas durante as titulações de uma solução metanólica de Co(3-TRPyP) com imidazol e piridina e são mostrados na Figura IV.5. Pode-se observar que a adição de imidazol faz com que as bandas da metaloporfirinas sejam deslocadas batocromicamente, de 432 e 548 nm para 440 e 560 nm, respectivamente. A constante de formação foi determinado como sendo igual a $K = 1,9 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$. Semelhantemente, após a coordenação axial de moléculas de piridina, as bandas da cobalto porfirina foram deslocadas para 435 e 553 nm, respectivamente, e o valor de $K = 5,9 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ foi determinado. Tais resultados indicam que a cobalto(III) porfirina supermolecular interage preferencialmente com bases mais fortes como o imidazol ($\text{pK}_a = \sim 6,6$), quando comparado com a piridina ($\text{pK}_a = \sim 5,2$). Os derivados supermoleculares de manganês(III) e ferro(III) apresentaram comportamentos muito similares, porém com valores de constantes de ligação axial ligeiramente menores.

Também é importante lembrar que a adição dos ligantes *N*-heterocíclicos não altera as bandas de absorção relacionadas aos complexos de rutênio, sugerindo que não ocorre a dissociação induzida pela formação dos complexos $[(\text{ligante})\text{N-Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$.

Figura IV.5: Titulação espectrofotométrica de soluções metanólicas de $\text{Co}(\text{3-TRPyP})$ (3,3 e 8,8 μM , respectivamente) com (A) imidazol e (B) piridina.

V – VOLTAMETRIA CÍCLICA

Dentre as inúmeras técnicas eletroquímicas podemos destacar a voltametria cíclica (VC)^[186], que se tornou uma das ferramentas mais populares para o estudo de espécies eletroativas nas últimas décadas. Devido a sua versatilidade, combinada com a facilidade de obtenção de medidas, tem sido amplamente usado nos campos da eletroquímica orgânica, inorgânica e bioquímica. Muitas vezes, ela é o primeiro experimento realizado com um composto, materiais biológicos ou um filme molecular depositado sobre a superfície de um eletrodo, por causa da possibilidade de se avaliar rapidamente o comportamento redox daqueles materiais, numa ampla faixa de potenciais. Em particular, os químicos inorgânicos têm utilizado a VC para avaliar os efeitos da substituição dos ligantes sobre os potenciais redox de íons metálicos e sobre as propriedades eletroquímicas dos próprios ligantes coordenados.

Figura V.1: Voltamograma cíclico de um processo monoeletrônico reversível, como por exemplo do par redox $[(bipy)_2(Cl_2)Ru^{II/III}]$.

Experimentalmente, a voltametria cíclica^[187] consiste em medir a corrente à medida que se varre o potencial do eletrodo de trabalho a uma velocidade constante, numa condição difusional. O potencial do eletrodo de trabalho é medido em relação a um eletrodo de referência, como por exemplo de $Ag/Ag^+(0.01\text{ M})$, e o processo inverso realizado num terceiro eletrodo (eletrodo auxiliar). O potencial aplicado pode ser considerado como um

sinal de excitação e a corrente a resposta, que aparece quando a energia dos elétrons no eletrodo se igualam ao do elétron na amostra, no caso de um processo faradaico. Um VC típico é mostrado na Figura V.1. A varredura foi iniciada no sentido positivo a partir de um potencial inicial que não altera a composição do meio. Nesse caso, a espécie eletroativa encontra-se na forma reduzida, não ocorrendo nenhuma reação eletroquímica na superfície do eletrodo (A) quando o potencial inicial foi aplicado. Com o aumento do potencial, o eletrodo vai sendo polarizado cada vez mais positivamente, até a energia dos elétrons no eletrodo ser suficientemente baixa para possibilitar a ocorrência do processo redox. Uma vez que o processo considerado é reversível, a reação de transferência eletrônica heterogênea na superfície do eletrodo é muito mais rápida que a escala de tempo de varredura de potenciais, em ambos os sentidos. Assim, a reação redox atinge instantaneamente a condição de equilíbrio na superfície do eletrodo, fazendo com que a relação entre as concentrações das espécies oxidada e reduzida sempre obedeça a equação de Nernst. Ou seja, o sistema reage prontamente às variações de potencial de modo a manter as concentrações das espécies sempre em equilíbrio com o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho.

A corrente (anódica) que se desenvolve aumenta rapidamente com o aumento do potencial até a concentração da espécie reduzida ser substancialmente diminuída na superfície do eletrodo, causando o aparecimento do pico anódico i_{pa} (B). Subseqüentemente, a corrente passa a ser limitada pela concentração da espécie reduzida até atingir o limite difusional ou até que o sentido de varredura de potenciais seja invertido (C). Quando o potencial do eletrodo torna-se adequado, a espécie oxidada que se acumulou na superfície do eletrodo será reduzida (C-D), gerando o correspondente pico catódico, i_{pc} (D).

Logo após a inversão do sentido de varredura, a corrente continua sendo anódica pois o potencial ainda é suficiente para continuar oxidando as moléculas da espécie reduzida que se difundem do seio da solução. Contudo, ocorre uma diminuição abrupta da corrente devido à contribuição da corrente capacitiva de carga/descarga da dupla camada elétrica, na interface eletrodo/solução. Esse processo ocorre independentemente do processo Faradaico e contribui para a corrente medida.

Outros fatores também podem influenciar os voltamogramas. Dentre eles encontram-se a resistência da solução, os potenciais de junção, a adsorção de espécies moleculares à superfície do eletrodo, a presença de espécies eletroativas como gás oxigênio dissolvido e a presença de água, no caso de experimentos em solventes orgânicos. Maiores detalhes sobre a técnica e as informações que podem ser obtidas de um VC não serão abordados, exceto quando necessário, pois existem vários livros textos que abordam aprofundadamente o assunto.^[186-188]

A voltametria cíclica é uma técnica extremamente importante para caracterizar eletroquimicamente as metaloporfirinas supermoleculares. Contudo, devido à existência de vários sítios redox envolvendo os ligantes e os íons metálicos dos complexos periféricos e da porfirina central, são acessíveis nas janelas de potenciais normalmente encontradas para os solventes DMF, AN e H₂CCl₂, tornando complexa a atribuição daqueles processos. Conseqüentemente, esse procedimento foi realizado utilizando não somente os dados de VC mas também os resultados de espectroeletroquímica, apresentados no Capítulo VI.

V.a: H₂(3-TRPyP)

O padrão geral dos voltamogramas da H₂(3-TRPyP) são semelhantes àqueles previamente descritos para o isômero H₂(4-TRPyP)^[28], exibindo vários processos redox na faixa de -2,10 a 1,80 V, cujas atribuições foram feitas baseadas nos estudos comparativos e também nos estudos de espectroeletroquímica, apresentados no Capítulo VI. Todavia, alguns processos não são claramente observáveis nos voltamogramas num único solvente. Por exemplo, a onda de oxidação do anel porfirínico na H₂(3-TRPyP), acima de 1,30 V, é melhor visualizada em solução de AN, enquanto os processos abaixo de -0,50 V são melhor observados em solução de DMF, como mostrado na Figura V.2. Também é importante salientar que a corrente de pico i_p aumentou linearmente em função da concentração C e da raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$. Esta é uma característica de processos controlados por difusão, que seguem a equação de Randles-Sevcik (eq. V.1), onde n é o número de elétrons, A a área do eletrodo e D o coeficiente de difusão:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (\text{V.1})$$

O voltamograma obtido para a $H_2(3\text{-TRPyP})$ é mostrado na Figura V.2B. Analisando-se a região de potenciais positivos, observa-se um par de ondas reversíveis com $E_{1/2} = 0,88$ V em DMF, atribuído ao processo ($Ru^{II} \rightarrow Ru^{III}$) dos complexos de rutênio periféricos. Esse valor é 40 e 20 mV mais negativo que do isômero $H_2(4\text{-TRPyP})$ e do complexo $[Ru(bipy)_2(py)Cl]^+$, respectivamente. Entretanto, os potenciais redox ($E_{1/2}$) para o mesmo processo em solução de AN foram deslocados para 0,99 e 0,96 V, respectivamente, enquanto do complexo $[Ru(bipy)_2(py)Cl]^+$ foi para 1,02 V. É importante notar que o anel porfirínico no isômero *meta* comporta-se como um fraco doador de elétrons, ao passo que no isômero *para* o comportamento é do caráter doador ou receptor dos complexos periféricos devido a maior conjugação π e conseqüente interação eletrônica, como evidenciado por cálculos teóricos e os resultados de espectroscopia eletrônica.^[177] Isso também é comprovado ao se comparar os potenciais onde ocorre a oxidação do anel porfirínico em AN (Figura V.2.C). Na $H_2(3\text{-TRPyP})$, esse processo encontra-se em $E_{pc} = 1,50$ V, 150 mV deslocado para potenciais mais negativos quando comparado ao isômero $H_2(4\text{-TRPyP})$. Isso corrobora o fato da maior comunicação e conseqüente delocalização eletrônica estabilizar o sistema e tornando mais difícil a remoção de um elétron do sistema porfirínico planar. Considerando-se o processo reversível $Ru(III/II)$ e $n = 1$, a área estimada do eletrodo de platina ($0,071 \text{ cm}^2$) e a concentração de $H_2(3\text{-TRPyP})$ (2 mM), o coeficiente de difusão do complexo foi estimado em $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, em AN, utilizando-se a equação V.1. Esse valor é maior que o encontrado para o $H_2(4\text{-TRPyP})$ ($D = 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),^[28] consistente com o menor volume de rotação do isômero *meta*. Contudo, a estrutura não-planar gera um momento de dipolo permanente, sugerindo que as interações intermoleculares devem ser um pouco maiores neste isômero. Também é importante salientar que a mudança de solvente em experimentos de eletroquímica é bastante importante, pois a oxidação do anel porfirínico, em geral, tem sido melhor visualizada em solventes com baixo “*donor number*” como diclorometano ou acetonitrila.

Varrendo-se os potenciais no sentido negativo, observa-se a primeira redução monoelétrica do anel porfirínico a radical ânion em $E_{1/2} = -0,67$ V, seguida pela segunda redução monoelétrica a diânion em $E_{1/2} = -1,06$ V. O segundo processo de redução foi deslocado 130 mV para potenciais mais negativos que no isômero $H_2(4\text{-TRPyP})$. Isso indica uma maior densidade eletrônica sobre o anel porfirínico, consistente com os

resultados encontrados para os processos $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ e aqueles envolvendo a oxidação do anel porfirínico. Quando se comparam os potenciais da primeira redução, não se percebe diferenças significativas, possivelmente devido à deslocalização do elétron adicional no anel porfirínico. Por fim, foi observado a primeira redução monoelétrica de um ligante bipyridina em $E_{\text{pc}} = -1,39 \text{ V}$ e a redução do segundo em $E_{\text{pc}} = -1,63 \text{ V}$. A segunda redução de um dos ligantes bipyridina radical-ânion ocorre em $E_{\text{pc}} = -1,88 \text{ V}$, e somente é visualizada quando se trabalha em condições anídras usualmente difíceis de serem alcançadas, como evidenciado na Figura V.2A.

A razão das áreas integradas sob as ondas ou as intensidades das ondas correspondentes aos pares redox $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ em $0,88 \text{ V}$ e $\text{P}^{0/-1}$ em $-0,75 \text{ V}$ dos voltamogramas da Figura V.2B, foi igual a 4:1 dentro do erro experimental, consistente com a presença de quatro complexos de rutênio coordenados ao anel da *meso* tetrapiridilporfirina. Este resultado também foi comprovado por voltametria de pulso diferencial, como mostrado na Figura V.2D. Além disso, é importante ressaltar que não há a presença de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ livre em solução, uma vez que o par redox desse complexo aparece em $0,50 \text{ V}$, conforme observado por voltametria cíclica e espectroeletróquímica.^[189]

Figura V.2: Voltamograma cíclico de uma solução 1.5 mM de $\text{H}_2(3\text{-TRPyP})$ na faixa de (A) $-2,1$ a $0,2 \text{ V}$ e (B) $-1,8$ a $1,1 \text{ V}$ em DMF, TEAClO_4 $0,10 \text{ M}$, em eletrodo de platina, $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. (C) Voltamogramas, na região de oxidação, de uma solução $\sim 2,0 \text{ mM}$ da $\text{H}_2(3\text{-TRPyP})$ em AN, TEAClO_4 $0,10 \text{ M}$, em eletrodo de platina, e (D) resultados de voltametria de pulso diferencial, comparando a intensidade dos processos $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ e $\text{P}^{0/-1}$.

V.b: Zn(3-TRPyP)

Os voltamogramas cíclicos obtidos para a supermolécula Zn(3-TRPyP) são mostrados na Figura V.3. Nota-se a presença de um par de ondas reversíveis com $E_{1/2} = 0,92$ V, atribuídas ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$. Quando a voltametria cíclica é realizada em AN, mais dois picos anódicos atribuídos a primeira e segunda oxidação monoelétrica do anel porfirínico, gerando o radical cátion e o dicátion, podem ser observadas em 1,32 e 1,55 V, respectivamente (em detalhe na Figura V.2).^[189] Mudando-se a varredura para o sentido catódico, aparecem duas ondas reversíveis atribuídas a primeira e segunda redução monoelétrica do anel porfirínico, com $E_{\text{pc}} = -0,97$ e $-1,17$ V. Esses dois processos acabam sendo melhor visualizados em velocidades de varreduras menores e espectroeletroquímica. Em potenciais mais negativos, aparecem um pico intenso em $E_{\text{pc}} = -1,38$ V, referente a redução monoelétrica de um dos ligantes bipyridina de cada complexo periférico, e outro em $E_{\text{pc}} = -1,62$ V, atribuído a redução do segundo ligante bipyridina. Analisando-se os valores encontrados, percebe-se que esses potenciais são similares aos encontrados para o Zn(4-TRPyP), apesar da existência de uma menor interação entre as subunidades, como visto anteriormente.

Figura V.3: Voltamograma cíclico de uma solução ~2.0 mM da Zn(3-TRPyP) em DMF, TEAClO_4 0.10 M, em eletrodo de platina, $\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$. Em detalhe: Voltamograma a 20 mV.s^{-1} em AN, mostrando os processos de oxidação da Zn(3-TRPyP).

Zincoporfirinas e seus derivados supermoleculares são sensíveis aos ligantes axiais, como evidenciado nos experimentos de espectroscopia eletrônica do Capítulo IV. Dessa forma, foi observado que a coordenação axial de imidazol desloca os potenciais de oxidação e principalmente de redução do anel porfirínico da Zn(3-TRPyP), enquanto que o potencial do par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ não sofre alterações significativamente ($E_{1/2} = 0,93 \text{ V}$). O pico anódico em torno de 0,45 V surge após varreduras cíclicas, devido a reoxidação das espécies adsorvidas geradas na varredura catódica. A primeira redução do anel porfirínico encontra-se deslocada 400 mV ($E_{\text{pc}} = -0,87 \text{ V}$), enquanto a segunda está 150 mV ($E_{\text{pc}} = -1,05 \text{ V}$) deslocada para potenciais mais positivos, indicando a grande estabilização do sistema π causada pelo ligante *N*-heterocíclico, conforme já explicado anteriormente. O potencial de redução dos ligantes bipyridina não foi afetado ($E_{\text{pc}} = -1,38 \text{ V}$).

V.c: Ni(3-TRPyP)

O voltamograma cíclico da Ni(3-TRPyP) é mostrado na Figura V.4. Nota-se a presença de um par de ondas reversíveis em $E_{1/2} = 0,92 \text{ V}$, atribuídas ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$. Um pico anódico aparece em 1,39 e outro em 1,52 V referentes a duas oxidações monoeletrônica sucessivas do anel porfirínico. No sentido de varredura catódico, aparece uma onda reversível em $E_{1/2} = -0,87 \text{ V}$, mas sua intensidade é consistente com a transferência de dois elétrons. Contudo, a redução das níquel porfirinas ocorrem em dois processos monoeletrônicos sucessivos, como foi claramente observado no caso do Ni(4-TRPyP).^[190] Assim, inferiu-se que no caso do respectivo isômero *meta* a diferença de potencial entre os dois processos é relativamente pequeno como confirmado por espectroeletrólise, onde se verificou que os potenciais de pico catódico da primeira e da segunda redução do anel porfirínico encontram-se aproximadamente em $E_{\text{pc}} = -0,84$ e $-0,92 \text{ V}$, respectivamente. A redução de um ligante bipyridina ocorre em $E_{\text{pc}} = -1,38 \text{ V}$ e a redução do segundo ligante em $E_{\text{pc}} = -1,63 \text{ V}$. Potenciais análogos foram encontrados no caso do Ni(4-TRPyP).

Figura V.4: Voltamograma cíclico de uma solução 3,0 mM da Ni(3-TRPyP) em DMF, $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, TEAClO₄ 0,10 M, eletrodo de platina. Em detalhe: VCs, na região positiva, de uma solução de 2,0 mM de Ni(3-TRPyP) em AN.

V.d: Co(3-TRPyP)

O voltamograma cíclico da Co(3-TRPyP) é mostrado na Figura V.5B. Nota-se a presença de um par de ondas reversíveis em $E_{1/2} = 0,94 \text{ V}$, atribuídas ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ dos complexos periféricos. Um pico anódico modesto aparece em $E_{\text{pa}} = 0,76 \text{ V}$ após alguns ciclos de varreduras, o qual é atribuído a oxidação de espécies geradas na redução e possivelmente adsorvidas no eletrodo, pois quando se faz varreduras somente na faixa de oxidação, o mesmo desaparece. A oxidação do anel porfirínico não foi observada em AN, pois se verificou por espectroeletróquímica que este processo ocorre em torno de 1,80 V, mas os voltamogramas cíclicos foram obtidos somente até 1,50 V.

No sentido de varredura catódico, aparece uma onda irreversível alargada a partir de $-0,20 \text{ V}$, que pode envolver vários processos redox. Porém, informações adicionais complementares e fundamentais para as atribuições somente podem ser conseguidas utilizando técnicas como a espectroeletróquímica (vide capítulo VI). A redução da Co(III)porfirina a Co(II)porfirina se dá em torno de 0,10 V. Nesse caso não se observa nenhuma onda nos voltamogramas cíclicos, devido ao processo de transferência eletrônica ser lento. Contudo, é suficientemente rápido na escala de tempo da espectroeletróquímica, onde aparece como um processo reversível. Já na onda catódica alargada observada em AN, ocorre a redução do metal central de Co(II)porfirina para Co(I)porfirina em torno de $-0,55 \text{ V}$. Em potenciais mais negativos foram observados duas ondas de redução em $E_{\text{pc}} = -1,36$ e $-1,63 \text{ V}$ envolvendo quatro elétrons, que podem ser atribuídos respectivamente a redução monoeletrônica sucessiva de um e dois ligantes bipyridina de cada complexo periférico a seus radicais ânions.

A geração de Co^{I} (porfirina) de campo forte [$d^8: (t_{2g})^6 (e_g)^2$], cuja estrutura é quadrado planar, pode ser evidenciada por meio da adição de CH_3I a solução (Figura V.5C).^[44,191] Neste caso, a onda de redução correspondente e as demais ondas de redução são intensificadas pelo aparecimento de uma corrente eletrocatalítica de redução daquele substrato mediada pela cobalto porfirina. Provavelmente o intermediário $\text{H}_3\text{C-Co-porfirina}$ deve ser gerado durante o processo, pois $\text{Co}^{\text{I}}\text{P}$ comporta-se como um nucleófilo^[44] e pode atacar o grupo metila por meio de um mecanismo de substituição nucleofílica de segunda ordem, $\text{S}_{\text{N}}2$.

Figura V.5: VCs de uma solução de $\text{Co}(3\text{-TRPyP})$ (A) $\sim 3,0$ mM em AN; (B) $\sim 1,0$ mM em DMF e em pontilhado, após adição de $2,1$ mM de imidazol; (C) $\sim 1,0$ mM em AN com adição de 1 mM de CH_3I . TEAClO_4 $0,10$ M, em eletrodo de platina, $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

Por outro lado, quando se adiciona imidazol a uma solução de $\text{Co}(3\text{-TRPyP})$, em DMF, ocorre a coordenação axial, como mostrado na Figura V.5B. O $E_{1/2}$ do par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ não

é afetado, ao passo que somente a redução da cobalto(II)porfirina foi deslocada para potencial mais positivo ($-0,48$). Já os potenciais de redução dos ligantes bipyridina não foram alterados, sendo encontrados em $E_{pc} = -1,37$ e $-1,67$ V. Essas características indicam novamente a forte interação de ligantes *N*-heterocíclicos com as metaloporfirinas. A coordenação de dois ligantes axiais na $\text{Co}^{\text{III}}(\text{TRPyP})$ também foi observado na fase gasosa por espectrometria de massas[#], analogamente aos derivados de manganês. Por outro lado, o derivado de níquel porfirina não apresentou nenhum sinal indicando a coordenação de ligantes axiais, enquanto o derivado de zinco porfirina liga somente um ligante, no estado gasoso.

V.e: Mn(3-TRPyP)

O comportamento voltamétrico da $\text{Mn}(3\text{-TRPyP})$ é exibido na Figura V.6. Pode-se observar um par de ondas reversíveis com $E_{1/2} = 0,93$ V, sendo atribuído ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$. Observa-se um pico anódico com $E_{pa} = 0,43$ V, característico de oxidação de espécies adsorvidas no eletrodo, as quais são geradas nos processos de redução, visto que quando se faz varreduras cíclicas somente na região positiva, somente aparece o par redox centrado nos complexos de rutênio.

Quando se analisa o voltamograma com varredura no sentido inverso, observa-se uma onda alargada a partir de $-0,05$ V, a qual pode ser atribuído ao processo de redução do centro metálico da manganês porfirina (par $\text{Mn}^{\text{III/II}}\text{P}$), melhor visualizado por espectroeletrólise. Em seguida, surgem dois picos catódicos em $-0,94$ e $-1,17$ V, referentes a primeira e segunda reduções monoeletrônicas do anel porfirínico a radical ânion e diânion, respectivamente. Os picos com $E_{pc} = -1,39$ e $-1,63$ V são referentes à reduções monoeletrônicas sucessivas do primeiro e segundo ligante bipyridina dos complexos periféricos. Nota-se que o primeiro está deslocado 40 mV para potenciais mais negativos, ao passo que o potencial da segunda redução é similar ao da $\text{Mn}(4\text{-TRPyP})$. Analisando os valores obtidos para a primeira redução, percebe-se que a formação de um radical ânion tornou-se mais difícil na $\text{Mn}(3\text{-TRPyP})$.

Quando a voltametria é realizada na presença de ligante axial do tipo imidazol, nota-se que o $E_{1/2}$ do par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ permanece inalterado, enquanto a primeira redução do anel

[#] Resultados não publicados, obtidos por Daniela M. Tomazela e Marcos N. Eberlin – IQ-UNICAMP.

porfirínico não muda significativamente. Por outro lado, a segunda redução desloca-se 40 mV para potenciais mais negativos ($E_{pc} = -1,21\text{V}$), devido à presença de um ligante axial σ -doador. A redução de um ligante bipyridina ocorre com $E_{pc} = -1,38\text{ V}$. Além disso, as ondas de reoxidação tornam-se mais alargadas e indefinidas, juntamente com uma menor janela de trabalho disponível, possivelmente devido à presença de água no ligante *N*-heterocíclico usado.

Figura V.6: Voltamograma cíclico de uma solução ~2,0 mM da Mn(3-TRPyP) em DMF, TEAClO₄ 0,10 M, em eletrodo de platina, $\nu = 20\text{ mV.s}^{-1}$.

V.f: Mn(3-TRAPyP)

O voltamograma característico dessa supermolécula contendo uma molécula de H₂O ligado aos complexos de rutênio periféricos ao invés de Cl⁻, é mostrado na Figura V.7A. Essa pequena diferença estrutural faz com que essas metaloporfirínicas supermoleculares se tornem muito mais reativas passando a apresentar reações ácido-base acopladas aos processos redox e a possibilidade de haver reações de redução do hidrogênio ácido com concomitante formação de gás hidrogênio. Conseqüentemente, os voltamogramas não apresentam ondas reversíveis e as ondas são pouco resolvidas, mesmo a baixas velocidades de varreduras. Por exemplo, para se definir as ondas dos pares Ru^{III/II} e Ru^{IV/III} com E_{pa} em 0,98 e 1,20 V, foi necessário obter voltamogramas somente na região de

0,0 a 1,35 V (Figura V.7B). Nesse caso, ocorre a oxidação monoelétrica sequencial dos grupos externos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$ para $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_2(\text{OH})]^{2+}$ e de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_2(\text{OH})]^{2+}$ para $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{bipy})_2(\text{O})]^{2+}$, respectivamente, com a liberação de dois prótons. Estes são consumidos na varredura de redução em torno de -0.80 V. A formação da espécie $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{bipy})_2(\text{O})]^{2+}$ tem sido amplamente investigada, pois é cataliticamente ativa em vários processos de oxidação de substratos orgânicos e inorgânicos.^[192]

Quando se analisa no sentido inverso, percebe-se novamente uma onda de redução alargada a partir de 0,0 até -0.85 V, onde se encontram processos relacionados ao manganês e redução da água. O pico catódico em -1.07 V é atribuído à primeira redução monoelétrica do anel porfirínico. O ombro que aparece em -1.22 V é da segunda redução monoelétrica, melhor visualizado quando a velocidade de varredura é baixa. A redução monoelétrica de um ligante bipyridina de cada complexo de rutênio aparece em $E_{\text{pc}} = -1.30$ V, enquanto a do segundo ocorre em $E_{\text{pc}} = -1.50$ V.

Figura V.7: Voltamograma cíclico de uma solução $\sim 1,0$ mM da (A) $\text{Mn}(3\text{-TRAPyP})$ na faixa de $-1,60$ a $+1,50$ V e (B) na faixa de $0,00$ a $+1,35$ V a 50 , 100 e 200 mV.s^{-1} , em DMF, TEAClO_4 0.10 M, em eletrodo de platina. (C) Voltamogramas cíclicos de A na presença de $\sim 2,0$ mM de imidazol na faixa de $-1,60$ a $+1,25$ V e (D) separadamente na região positiva e negativa.

Quando se adiciona imidazol à solução contendo Mn(3-TRAPyP), o comportamento eletroquímico acaba sendo afetado, conforme visualizado na Figura V.7C. Inicialmente analisando-se o comportamento do rutênio, observa-se somente uma onda com $E_{pa} = 1,04$ V, relativo ao processo $Ru^{III/II}$. Também há uma onda de oxidação em 0,25 V, atribuído a espécies adsorvidas geradas na varredura catódica. Esta não é observada quando a varredura é limitada à região positiva (Figura V.7D). Os processos de redução do anel porfirínico são observados em $E_{pc} = -0,83$ e $-0,98$ V. A redução de um ligante bipyridina ocorre em $E_{pc} = -1,26$ V e a redução do segundo ligante bipyridina de cada complexo ocorre em $E_{pc} = -1,44$ V (Figura V.7D). Este comportamento eletroquímico sugere a troca dos ligantes aqua dos complexos de rutênio periféricos pelo imidazol, bem como a coordenação axial do mesmo na manganês porfirina.

V.g: Fe(3-TRPyP)

O voltamograma cíclico obtido para a Fe(3-TRPyP) é mostrado na Figura V.8. Pode-se perceber que existem pelo menos seis processos bem definidos na faixa de $-1,70$ a $1,20$ V. Iniciando-se a varredura a partir de $0,50$ V em sentido positivo, percebe-se a presença de um par de ondas reversível com $E_{1/2} = 0,93$ V, atribuído a oxidação dos íons de rutênio periféricos ($Ru^{II/III}$). Em sentido negativo, observa-se a presença de um processo redox em $0,10$ V, característico do processo $Fe^{III}P/Fe^{II}P$. Esse par redox torna-se mais definido e reversível ao se adicionar imidazol ou piridina. As reduções sucessivas da metaloporfirina gerando o radical ânion e o diânion ocorrem em $-0,84$ e $-1,09$ V, respectivamente. Esses valores estão deslocados 40 e 90 mV para potenciais mais negativos, quando comparado ao Fe(4-TRPyP), sugerindo uma maior densidade eletrônica sobre a metaloporfirina. Por fim, em $E_{pc} = -1,40$ V ocorre a redução de um dos ligantes bipyridina de cada complexo periférico, enquanto a redução do segundo ligante bipyridina ocorre em $E_{pc} = -1,62$ V. Os processos redox centrados nos complexos periféricos de rutênio são similares naqueles dois isômeros.

Figura V.8: Voltamograma cíclico de uma solução 5,0 mM de Fe(3-TRPyP) em DMF, TEAClO₄ 0,10 M, $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, em eletrodo de platina.

Tabela V.1: Potenciais redox ($E_{1/2}$, em volts vs. EPH) em solução de DMF, das porfirinas supermoleculares, na ausência e presença de ligante axial imidazol (Im). Os potenciais de pico (E_{pc}) são apresentados no caso dos processos de redução das bipyridinas.

Composto	bipy -2/-1	bipy -1/0	Porf -2/-1	Porf -1/0	Ru 3+/2+	Porf +1/0	Porf +2/+1
H₂(3-TRPyP)	-1,63	-1,39	-1,06	-0,67	0,88	1,50	1,50
H₂(4-TRPyP)[#]	-1,52	-1,42	-0,93	-0,68	0,92	1,65	1,65
Co(3-TRPyP)	-1,63	-1,36	-0,87	-2.2 ^{&}	0,94	-	-
Co(3-TRPyP)+Im	-1,64	-1,37	-	-	0,96	-	-
Co(4-TRPyP)[#]	-1,63	-1,37	-	-1.8 ^{&}	0,94	-	-
Mn(3-TRPyP)	-1,63	-1,39	-1,17	-0,94	0,93	-	-
Mn(3-TRPyP)+Im	-	-1,38	-1,21	-0,94	0,95	-	-
Mn(4-TRPyP)[#]	-	-1,35	-1,16	-0,90	0,94	-	-
Mn(3-TRAPyP)	-1,50	-1,30	-1,22	-1,07	0,98/1,22 [*]	-	-

Mn(3-TRAPyP)+Im	-1,44	-1,26	-0,98	-0,83	1,01	-	-
Mn(4-TRAPyP)[#]	-1,50	-1,32	-1,21	-1,03	1,22/1,40 [*]	-	-
Zn(3-TRPyP)	-1,62	-1,38	-1,17	-0,97	0,92	1,32	1,54
Zn(3-TRAPyP)+Im	-	-1,38	-1,02	-0,57	0,93	-	-
Zn(4-TRPyP)[#]	-1,67	-1,39	-1,18	-0,97	0,92	1,31	1,31
Ni(3-TRPyP)	-1,63	-1,38	-0,92	-0,84	0,92	1,40	1,53
Ni(4-TRPyP)[#]	-1,67	-1,37	-0,97	-0,80	0,92	1,57	1,57
Fe(3-TRPyP)	-1,62	-1,40	-1,09	-0,84	0,93	-	-
Fe(4-TRPyP)[#]	-	-1,40	-1,00	-0,81	0,92	1,50	1,50

* E_{pa} dos processos $^{II}\text{Ru}-\text{OH}_2 \rightarrow ^{III}\text{Ru}-\text{OH}$ e $^{III}\text{Ru}-\text{OH} \rightarrow ^{IV}\text{Ru}=\text{O}$, respectivamente.

[#] Equivalentes aos valores da literatura.^[94,150,175]

& Valores aproximados estimados por espectroeletroquímica (Capítulo VI).

VI – ESPECTROELETROQUÍMICA

A união de duas técnicas muito diferentes, a eletroquímica e a espectroscopia de absorção uv-vis, gera uma técnica extremamente poderosa para o estudo e caracterização de moléculas orgânicas, inorgânicas e biológicas, nos seus diversos estados de oxidação. O resultado é análogo ao que se obtém em titulações redox espectrofotométricas, com a vantagem de ser limpa e independente da utilização de agentes oxidantes ou redutores. Isto pode ser conseguido monitorando-se o espectro do sistema em equilíbrio com os potenciais aplicados num eletrodo de trabalho semi-transparente.^[193,194] Podem ser feitos experimentos tanto em solução como em filmes depositados sobre substratos condutores transparentes. Desse modo que é possível se obter os espectros das mais variadas espécies em seus diferentes estados de oxidação.^[195]

O desenvolvimento da espectroeletroquímica foi estimulado principalmente pela disponibilidade de eletrodos opticamente transparentes, como um “*minigrid*” de um material condutor como ouro e platina, ou um filme semi-transparente desses materiais depositado sobre um substrato transparente. Dessa forma, é possível se trabalhar com os mais variados materiais, como vidro ou plástico na região do visível, quartzo na região do uv, visível e infravermelho próximo, e germânio no infravermelho. Nesses casos, a transparência dos eletrodos depende da espessura do filme condutor. Em outros casos, a transparência decorre da existência de pequenos orifícios como nos minigrids.^[196]

A priori, diversas técnicas como espectroscopia UV-Vis, infravermelho e de luminescência podem ser utilizadas, mas a primeira é a mais amplamente difundida, pela praticidade e disponibilidade de equipamentos. Em todos os casos, a cela espectroeletroquímica deve ser de camada delgada (~0,02 cm de espessura), de modo que o sistema alcance rapidamente o equilíbrio redox com o potencial aplicado. Isso possibilita a determinação conveniente do potencial redox e do número de elétrons diretamente da equação de Nernst. No caso da química das porfirinas e metaloporfirinas, têm sido uma ferramenta essencial para a atribuição dos processos eletroquímicos.^[197-201]

Em sistemas supramoleculares, onde o número de processos eletroquímicos e sítios ativos é relativamente grande, a espectroeletroquímica tornou-se uma ferramenta imprescindível para a atribuição dos processos redox.^[150,202] Além disso, outras informações

como uma estimativa qualitativa do grau de interação eletrônica, a ocorrência de reações químicas acopladas e o espectro de intermediários reativos, podem ser obtidas com relativa facilidade.^[203]

VI.a: H₂(3-TRPyP)

Os estudos de espectroeletroquímica da H₂(3-TRPyP) foram realizados em solução de CH₃CN e DMF, sendo o comportamento em ambos os solventes similar. A oxidação da supermolécula na faixa de 0,50 a 1,10 V (Figura VI.1A) leva ao desaparecimento das bandas de transferência de carga em torno de 485 e 370 nm, além do deslocamento da banda $p\pi \rightarrow p\pi^*$ dos ligantes bipyridina de 297 para 317 nm. Porém, as bandas características da porfirina permanecem praticamente inalteradas, tornando-se o espectro similar ao da H₂(3-TPyP), apresentando bandas em 413 (Soret), 512, 545, 587 e 646 nm (Qs). Isso evidencia que o processo redox está localizado nos complexos de rutênio periféricos, sendo atribuído ao par Ru^{III/II}. Note que a H₂(3-TPyP) apresenta bandas em 413 nm (Soret), 512, 545, 587 e 646 nm (bandas Qs), e o isômero H₂(4-TPyP) em 420, 513, 547, 588 e 643 nm, respectivamente. Outro fato interessante que se verifica é um pequeno aumento na intensidade da banda Soret durante aquele processo de oxidação, mostrando a existência de comunicação eletrônica entre as subunidades.

Quando o potencial é deslocado para 1,80 V, a intensidade das bandas Soret e Qs da porfirina diminuem rapidamente, como mostrado na Figura VI.1B, enquanto as bandas associadas aos complexos periféricos praticamente não são afetadas, evidenciando a oxidação do anel porfirínico. Devido a reatividade dos radicais cátions em solventes com elevado *donor-number*, apenas se observa um único processo nessa faixa de potencial. Esse fato é também comprovado pela inexistência de bandas de absorção na região acima de 600 nm, típicas das porfirinas π -radical cátion.

Figura VI.1: Espectros eletrônicos de uma solução $\sim 380 \mu\text{M}$ de $\text{H}_2(3\text{-TRPyP})$, nas faixas de potenciais de (A) 0,50 a 1,10 V e de (B) 1,40 a 1,80 V; e de uma solução de $\sim 80 \mu\text{M}$ de $\text{H}_4(3\text{-TRPyP})^{2+}$, nas faixas de potenciais de (C) 0,50 a 1,10 V e de (D) 1,40 a 1,80 V.

A espectroeletrólise da espécie protonada foi estudada em solução aquosa ácida tamponada (Tris-HCl ou acetato) e em solução de CH_3CN contendo vapor de HCl. Os espectros da supermolécula protonada $\text{H}_4(3\text{-TRPyP})^{2+}$ são muito parecidos, apresentando bandas em 294, 365, 450, 490, 610 e 660 nm. À medida que se aumenta o potencial aplicado, na faixa de 0,50 a 1,10 V, conforme observado na Figura VI.1C, observa-se o deslocamento da banda $p\pi \rightarrow p\pi^*$ dos ligantes bipyridina dos complexos periféricos de 294 para 315 nm, enquanto as bandas MLCTs em 360 e 490 nm desaparecem completamente. Além disso, ocorre um deslocamento e intensificação da banda Soret de 450 para 442 nm, concomitantemente com um deslocamento da banda em 660 para 644 nm e da banda em 610 para 594 nm. Essas características indicam claramente que ocorreu a oxidação dos complexos de rutênio periféricos. Também é interessante salientar que a banda moderadamente intensa em 660 nm que aparece no complexo protonado pode ser atribuída

a banda $Q_{(1-0)}$ da porfirina, enquanto que no isômero $H_4(4\text{-TRPyP})^{2+}$ foi observado o aparecimento de uma nova banda de transferência de carga em ~ 690 nm, atribuído à transição $Ru(d\pi) \rightarrow H_4TPyP(p\pi^*)$. E, quando o potencial é deslocado para 1,80 V (Figura VI.1D), observa-se que a banda Soret em 442 nm começa a diminuir de intensidade, juntamente com a banda $Q_{(0-0)}$ em 594 nm e com a $Q_{(1-0)}$ em 644 nm, aliado a uma pequena alteração na banda associada aos complexos de rutênio. Esse comportamento espectroeletrouímico é consistente com a oxidação do anel porfirínico. E, essa oxidação não é total, pois a banda Soret perde apenas parte de sua intensidade, enquanto na espécie neutra a oxidação é bem mais efetiva. Tal fato mostra que a protonação da porfirina dificulta a remoção de elétrons.

Figura VI.2: Espectros eletrônicos de uma solução $\sim 320 \mu\text{M}$ de $H_2(3\text{-TRPyP})$, nas faixas de potenciais de (A) $-0,0$ a $-0,90$ V, (B) $-0,90$ a $-1,20$ V, (C) $-1,20$ a $-1,50$ V e $-1,50$ a $-1,90$ em DMF, $0,1$ M TEAClO_4 .

Movendo-se para potenciais negativos, mais especificamente para a faixa de $-0,50$ até $-0,75$ V (Figura VI.2A), um processo reversível foi observado. De fato, pode-se notar vários pontos isobásticos bem definidos em 356, 434, 488 e 544 nm, típicos de um equilíbrio simples envolvendo duas espécies. A banda Soret deslocou-se de 420 para 455 nm e as bandas Qs de 513, 550, 588 e 645 nm para 525, 563, 600 e 660 nm, ao mesmo tempo que ocorreu o aumento da absorbância em torno de 600 nm. Estas mudanças são características da redução monoeletrônica do anel porfirínico ao π -radical ânion. Quando o potencial foi deslocado para $-1,30$ V, a banda Soret em 455 nm diminuiu de intensidade e ocorreu o aparecimento de uma banda larga em torno de 800 nm. Em ambos os casos citados acima, as bandas dos complexos de rutênio foram apenas perturbadas (Figura VI.2B), de modo que este processo foi atribuído à segunda redução monoeletrônica do anel porfirínico ao diânion. Em seguida, aplicando-se $-1,60$ V, a banda intraligante $p\pi(bipy) \rightarrow p\pi^*(bipy)$ em 297 nm teve sua intensidade diminuída à metade, ao mesmo tempo que apareceu uma banda larga na região de 600 nm (Figura VI.2C). Este foi atribuído a redução de um ligante bipyridina de cada complexo de rutênio periférico ao radical ânion. Por fim, ao se aplicar $-1,90$ V, a banda em 294 nm desapareceu totalmente levando ao surgimento de uma intensa e larga banda em 340 nm, como mostrado na Figura VI.2D. Esse comportamento indica a redução do segundo ligante bipyridina, sendo característico de complexos de rutênio polipiridina. Porém, também foi observado o desaparecimento da banda em 450 nm da porfirina diânion, sugerindo a ocorrência da redução do anel porfirínico ao triânion radical. Todos esses resultados estão em perfeito acordo com os resultados de voltametria cíclica (Figura V.2).

VI.b: Zn(3-TRPyP)

Com base nos voltamogramas da Figura V.2, mais especificamente em sentido positivo, aplicou-se potenciais na faixa de 0,5 a 1,15 V, levando ao desaparecimento das bandas de transferência de carga em torno de 370 e 485 nm, além do desdobramento da banda $p\pi \rightarrow p\pi^*$ dos ligantes bipyridina em 297 para 317 nm, sendo que as bandas características referentes a zincoporfirina permanecem praticamente inalteradas. De fato, o espectro acima de 350 nm torna-se aparentemente idêntico ao espectro da espécie Zn(3-TPyP), apresentando as bandas Soret e Qs em 432, 560 e 601, respectivamente. Isso

evidência que o processo redox está localizado nos complexos de rutênio, sendo mais especificamente atribuído ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$. Outro fato interessante que se verifica é um pequeno aumento na intensidade da banda Soret, durante essa varredura de potenciais, mostrando a existência de um acoplamento eletrônico entre as subunidades, a qual é afetada durante a oxidação dos complexos periféricos de rutênio. Quando o potencial é deslocado para 2,0 V (Figura VI.3B-C), as bandas Soret e Qs das metaloporfirina diminuem rapidamente de intensidade, enquanto a banda referente aos complexos periféricos permanece praticamente inalterada, o que demonstra a oxidação do anel porfirínico.

Figura VI.3: Espectroeletróquímica de uma solução ~0,3 mM de Zn(3-TRPyP) em DMF anidro, contendo 0,10 M de TEAClO_4 , na faixa de potencial de 1,5 to -2,3 V

Agora, movendo-se para potenciais negativos, mais especificamente para a faixa de 0,5 até -1,1 V (Figura VI.3D), um processo reversível foi observado, o qual causou o deslocamento da banda Soret de 429 para 444 nm, e das bandas Qs de 560 e 599 nm para 579 e 621 nm, respectivamente. As bandas correspondentes aos complexos de rutênio permaneceram praticamente inalteradas. Também, pode-se perceber a presença de pontos isosbéticos definidos, o que mostra a redução do anel da metaloporfirina a seu respectivo π -radical ânion. Quando se aplica -1,2 V (Figura VI.3E), observa-se que a banda formada em 444 nm desaparece, surgindo uma de menor intensidade em 480 nm, juntamente com um novo deslocamento batocrômico das bandas Qs para 602 e 636 nm. Também se observa o aparecimento de uma banda larga na região em torno de 750 nm, evidenciando assim a segunda redução da zincoporfirina para o diânion. Por outro lado, quando se desloca o potencial para -1,5 V (Figura VI.3F), há uma diminuição da banda intraligante do ligante bipyridina com um concomitante aumento da absorção na região de 350 nm, além do aparecimento de uma banda larga em 820 nm. Juntamente, há uma definição da banda da zincoporfirina diânion em 460 nm. Esses resultados indicam a redução de um ligante bipyridina de cada complexo de rutênio periférico ao radical ânion. Finalmente, ao se aplicar -2,0 V (Figura VI.3G) uma nova banda aparece em 530 e a banda em 294 nm desaparece completamente, dando origem a uma banda larga em 350 nm, aliado ao aumento da absorbância em 530 e 600 nm. Além disso, a banda da bipyridina radical ânion em 820 nm tem seu máximo deslocado para 850 nm. Essas características corroboram a ocorrência da redução do segundo ligante bipyridina de cada complexo periférico. E, aplicando-se -2,3 V (Figura VI.3H), percebe-se o aparecimento de uma banda larga em 640 nm e a intensificação da banda em 350 nm, enquanto a banda da porfirina diânion em 460 nm e aquela típica da bipyridina radical ânion em 850 nm desaparecem completamente.. Esse comportamento espectroeletróquímico pode ser atribuído à redução da bipyridina ao diânion e possivelmente à redução da porfirina ao triânion radical. Esses resultados estão em perfeito acordo com as atribuições das ondas da voltametria cíclica.

VI.c: Ni(3-TRPyP)

A Ni(3-TRPyP) apresentou um comportamento muito similar aos anteriores nos experimentos de espectroeletrólise, conforme visto na Figura VI.4. Assim, aplicando-se 1,1 V, observa-se que a banda $p\pi \rightarrow p\pi^*$ dos ligantes bipyridina desdobra-se de 294 para 315 nm, enquanto ocorre uma pequena intensificação da banda Soret. Já as bandas MLCTs em torno de 360 e 485 nm desaparecem, fazendo com que as bandas Qs tornam-se melhor visualizadas. Tais características indicam a oxidação dos íons rutênio(II) para rutênio(III). E deslocando-se o potencial para 1,5 como visto na Figura VI.4B, observa-se que agora as bandas localizadas na niquelporfirina praticamente desaparecem, surgindo uma banda alargada na região a partir de 600 a 900 nm, indicando a formação de um dícatão da metaloporfirina.

Movendo-se agora para o sentido negativo e aplicando-se -0,8 V (Figura VI.4C), nota-se que a banda Soret em 415 nm diminui de intensidade e há o aparecimento de uma nova banda em 445 nm. As bandas Qs diminuem de intensidade e há um aumento de absorvância em torno de 750 nm. Ainda, há a presença de pontos isobésticos em 390, 433, 513 e 555 nm, indicando a presença de um equilíbrio simples. Essas mudanças evidenciam a geração de um radical ânion a partir da redução monoeletrônica da niquelporfirina. Ao se deslocar o potencial para -1,2 V (Figura VI.4D), observa-se que a banda Soret restante desaparece completamente, destacando-se uma nova banda em 455 nm e uma grande intensificação daquela originada na primeira redução em 750 nm, mostrando então a segunda redução monoeletrônica ao diânion. Depois, aplicando-se -1,6 V, como visto na Figura VI.4E, percebe-se que a banda intraligante das bipyridinas diminui de intensidade, surgindo uma banda alargada em torno de 360 nm. Concomitantemente, há uma intensificação de absorção acima de 600 e 800 nm, o que sugere a redução de um ligante bipyridina. Por fim, aplicando-se -1,9 V (Figura VI.4F), ocorre a redução monoeletrônica do outro ligante bipyridina, fazendo com que desapareça a banda em 294 nm e apareça a banda larga em 340 nm, além de uma nova banda em 650 nm.

Figura VI.4: Espectroeletróquímica de uma solução $\sim 75 \mu\text{M}$ de Ni(3-TRPyP) de DMF anidro, contendo $0,10 \text{ M}$ de TEAClO_4 , na faixa de potencial de $1,5$ to $-1,9 \text{ V}$.

VI.d: Co(3-TRPyP)

O comportamento espectroeletróquímico da Co(3-TRPyP) em DMF é mostrado na Figura VI.5. Em sentido positivo, mais especificamente de $0,5$ a $1,1 \text{ V}$ (Figura VI.5A), nota-se que um desdobramento da banda intraligante bipyridina do complexo periférico de 294 para 315 nm , e o aumento de intensidade da banda Soret em 433 nm . As bandas MLCTs em torno de 370 e 490 nm desaparecem, destacando-se as bandas da cobalto(III)porfirina. Essas mudanças espectrais indicam a oxidação dos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ para $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$. E ao se aplicar $2,0 \text{ V}$ (Figura VI.5B), observa-se que as bandas Soret e Qs da metaloporfirina começam a diminuir de intensidade, indicando o processo de oxidação do anel porfirínico. Note que este é um potencial muito positivo e não acessível, a não ser na ausência total de água na solução. Consequentemente, é muito difícil

de se observar processos de oxidação de metaloporfirinas contendo metais em estados de oxidação 3+, como no caso das cobalto, ferro e manganês porfirinas.

Em contraste com as porfirinas tetrarutenadas derivadas da base livre, zinco e níquel porfirinas, a Co(3-TRPyP) possui um íon Co(III) eletroquimicamente ativo que influenciará suas propriedades redox. Por exemplo, um deslocamento anódico do potencial de oxidação do anel porfirínico foi observado devido ao forte efeito receptor de elétrons do íon Co(III) coordenado ao anel, enquanto o potencial do par Ru(III/II) não foi afetado. De modo similar, o padrão espectroeletroquímico na faixa de 0,50 a -0,50 V (Figura VI.5) não foi consistente com a redução do anel porfirínico ao radical ânion. De fato, o primeiro processo foi caracterizado por um deslocamento hipsocrômico da banda Soret de 430 para 420 nm e um deslocamento batocrômico das bandas Qs de 543 e 590 nm para 556 e 598 nm, enquanto as bandas dos complexos de rutênio periféricos permaneceram inalteradas. Tais deslocamentos também são observados quando se adicionam soluções diluídas de hidrazina ou de ditionito. Além disso, pontos isobésticos bem definidos foram observados em 423, 464, 540 e 600 nm, indicando assim o processo de redução da cobalto(III)porfirina para cobalto(II)porfirina. Comportamento similar foi observado na presença do ligante axial imidazol, onde foi observado o deslocamento hipsocrômico da banda Soret de 432 para 415 nm e das bandas Qs de 554 e 598 nm para 556 e 602 nm, mostrando assim uma pequena perturbação causada pelo ligante axialmente coordenado. Deixando-se aplicado -0,50 V, a nova banda formada em 415 nm começa a retornar para 430 nm. Nesse caso possivelmente esteja havendo algum processo de substituição do ligante axial da cobalto(II)porfirina, como verificado anteriormente. Ao se aplicar -1,10 V (Figura VI.5D), observa-se uma diminuição de intensidade e deslocamento da banda Soret em 420 para 432 nm, juntamente com um aumento de absorbância na região de 510, 620 e 780 nm. Além disso, surge uma nova banda em 360 nm, indicando a redução da metaloporfirina. De fato, a formação do centro altamente nucleofílico de Co(I)P foi confirmado pelo aparecimento de uma intensa onda catalítica a partir de -0,60 V, nos experimentos de voltametria cíclica na presença de CH₃I. Deslocando-se para -1,60 V (Figura VI.5E), ocorre a redução de um ligante bipyridina de cada complexo periférico, uma vez que a banda em 294 nm diminui de intensidade, aliado ao aumento da absorbância na faixa de 500 a 800 nm e da banda em torno de 360 nm. Deslocando-se agora para -2,10 V (Figura VI.5F), percebe-se que a banda

$p\pi \rightarrow p\pi^*$ em 294 nm desaparece completamente, surgindo uma banda alargada em 350 nm. Também ocorre uma diminuição de intensidade 430 nm e um aumento da absorbância na região de 700 a 1000 nm, corroborando a redução do segundo ligante bipyridina de cada complexo. A seguir, aplicando-se -2,40 V (Figura VI.5G) observa-se que as bandas em 350, 430 e 520 nm começam a diminuir de intensidade à medida que aumenta a absorbância em torno de 640 nm. Esse comportamento poderia ser devido a redução de um ligante bipyridina ao diânion, ou seja, uma terceira redução centrada nos ligantes bipyridina. Mas, a diferença entre a primeira e a segunda série de reduções geralmente é maior que 0,5 V. Além disso, a banda característica da bipyridina radical ânion em 350 nm não foi muito afetada. Assim, esse processo foi atribuído a possível redução do anel porfirínico ao radical triânion, pois as mudanças espectrais ocorreram principalmente nas bandas típicas da Co(I)porfirina. Neste caso, pode-se notar que a redução do anel porfirínico foi deslocada significativamente para potenciais negativos, ou seja, mais que 1 V em comparação com o correspondente processo na Zn(3-TRPyP), justamente devido à formação da espécie Co(I)porfirina. Finalmente, ao aplicar-se -2,70 V como mostrado na Figura VI.5H, nota-se que a banda em 350 nm desaparece e surge outra alargada em torno de 390 nm, e as regiões entre 510-550 nm e 700 a 1000 nm diminuem, intensificando-se a região em torno de 600-650 nm, evidenciando assim a redução do ligante bipyridina ao diânion.

Figura VI.5: Espectroeletróquímica de uma solução ~0,3 mM de Co(3-TRPyP) em DMF anidro, contendo 0,10 M de TEAClO₄, na faixa de potencial de 2,1 a –2,7 V.

VI.e: Mn(3-TRPyP)

A espécie contendo íons Mn^{III} e Ru^{II} é a forma mais estável da Mn(3-TRPyP). Assim, quando se desloca o potencial de 0,50 a 1,10 V (Figura VI.6A), observa-se o comportamento espectroeletróquímico característico da oxidação dos complexos de rutênio periférico a Ru^{III} . Infelizmente não foi possível neste caso se alcançar o potencial de oxidação do anel porfirínico, como no caso da Co(3-TRPyP). Ao se analisar em sentido catódico, na faixa de 0,5 a -0,3 V (Figura VI.6B), observa-se que a banda V em 464 nm desloca-se para 444 nm e se torna mais intensa, característica da redução a manganês(II)porfirina. Ao mesmo tempo, ocorre o desaparecimento da banda VI, destacando-se a banda V_a , aliado a uma melhor definição das bandas III e IV, deslocadas para o vermelho (674 e 517 nm, respectivamente). Em seguida, ao se aplicar -0,5 V (Figura VI.6C), verifica-se o deslocamento da banda Soret de 444 para 455 nm concomitantemente com um pequeno deslocamento batocrômico das bandas Qs. Esse comportamento possivelmente se deve a troca de ligantes axiais, possivelmente pela ligação de OH^- gerado na redução de traços de água. Depois, aplicando-se -1,0 V (Figura VI.6D), observa-se a formação de uma banda Soret com dois máximos devido à diminuição da banda em 455 nm e o surgimento de uma nova banda em 433 nm. Este comportamento se assemelha ao que se observa na formação de dímeros (provavelmente μ -oxo) e agregados superiores em configuração cofacial, não tendo sido observado a banda característica da porfirina radical-ânion na região de 750 nm. O processo de agregação deve ter sido induzido pelo aumento da concentração de OH^- dado ao potencial mais negativo aplicado. Ao se aplicar -1,3 V (Figura VI.6E), observa-se o desaparecimento da banda Soret dupla e o surgimento de uma banda larga em 850 nm, concomitantemente com o aumento da absorbância em 500 nm. Este processo foi atribuído à redução da porfirina ao radical-ânion. Deslocando-se um pouco mais para o negativo, para -1,6 V (Figura VI.6F), percebe-se que a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes bipyridina em 294 nm diminui de intensidade até a metade, enquanto surge uma nova banda larga e intensa com máximo em 350 nm. Também ocorre o aumento da absorbância na região acima de 500 nm, consistente com a redução de um ligante bipyridina de cada complexo de rutênio da supermolécula ao radical ânion. E quando o potencial é deslocado para -2,0 V (Figura VI.6G), observa-se o desaparecimento da banda em 294 nm e o aumento da banda larga em 350 nm. Além disso, ocorre um pequeno deslocamento

batocrômico da banda larga em 865 nm e um aumento da absorbância na região de 660 nm, características da redução do segundo ligante bipyridina ao radical ânion. E, finalmente, em $-2,2$ V (Figura VI.6H), percebe-se que ocorre o desaparecimento da banda da porfirina diânion em 470 nm e uma intensificação da banda em 350 nm e em 660 nm, enquanto diminui a banda em 860 nm. Este processo foi atribuído à redução da porfirina ao triânion radical.

Figura VI.6: Espectroeletróquímica de uma solução ~ 80 μM de $\text{Mn}(3\text{-TRPyP})$ em DMF anidro, contendo $0,10$ M de TEAClO_4 , na faixa de potencial de $1,1$ a $-2,2$ V.

VI.f: Mn(3-TRAPyP)

A Mn(3-TRAPyP) também se apresenta na forma mais estável quando os íons metálicos se encontram na forma de Mn^{III} e Ru^{II} . Assim, quando se desloca o potencial de 0,50 a 1,50 V (Figura VI.7A), observa-se um perfil característico de oxidação mencionado anteriormente, com o desdobramento novamente da banda intraligante em 294 nm, sendo que as bandas III, IV, V, V_a e VI relacionadas a manganês(III)porfirina, tornam-se melhor definidas. As bandas MLCT dos complexos de rutênio que estão na faixa de 350 a 500 nm desaparecem. Esse perfil espectral indica que ocorreu a oxidação dos átomos de rutênio (II) para rutênio (III) ou até mesmo para Ru(IV). Ao se deslocar o potencial para -0,10 V, como observado na Figura VI.7B, a banda V em 467 nm se desloca para 448 nm, juntamente com pequenos deslocamentos das bandas Qs para o vermelho e perda de intensidade das bandas V_a e VI, indicando a redução da $Mn^{III}(3-TRAPyP)$ para $Mn^{II}(3-TRAPyP)$. Comportamento similar ocorre ao se reduzir quimicamente a manganêsporfirina por meio da adição de pequenas quantidades de hidrazina ou ditionito. A seguir, aplicando-se -0,90 V (Figura VI.7C) a banda em 448 nm se desloca para 455 nm, aliado a intensificação nas bandas Qs e um deslocamento batocrômico na região das bandas V_a e VI. Este pode ser novamente devido à evolução de H_2 e formação do hidroxido complexo de rutênio nos sítios periféricos, como pode-se inferir pelo deslocamento batocrômico da banda $\pi-\pi^*$ da bipyridina de 294 para 298 nm. Note que a banda da manganês porfirina também foi afetada, provavelmente devido ao equilíbrio de coordenação axial do OH^- . Deslocando-se o potencial aplicado para -1,20 V (Figura VI.7D) percebe-se que a banda em 455 nm desaparece, dando lugar a uma outra banda em 418 nm, e as bandas Qs novamente sofrem pequenos deslocamentos para o vermelho. Estas alterações espectrais foram atribuídas à redução do anel porfirínico ao radical ânion. Em -1,35 V (Figura VI.7E), ocorreu a redução de um dos ligantes bipyridina de cada complexo metálico, comprovado pela diminuição de intensidade da banda intraligante da bipyridina e o surgimento de uma banda larga em torno de 350 nm. Entretanto, ocorre concomitantemente o desaparecimento das bandas da metaloporfirina radical ânion em 418 nm e o surgimento de uma banda larga em 850 nm, consistente com a redução do anel porfirínico ao diânion. Finalmente, em -2,0 V (Figura VI.7F), a banda da bipyridina em 298

nm desaparece, dando lugar a uma banda larga em 340 nm, como esperado para a redução monoelétrica do segundo ligante bipyridina ao radical ânion.

Figura VI.7: Espectroeletróquímica de uma solução $\sim 60 \mu\text{M}$ de Mn(3-TRAPyP) em DMF anidro, contendo $0,10 \text{ M}$ de TEAClO_4 , na faixa de potencial de $1,5$ a $-2,0 \text{ V}$.

VI.g: Fe(3-TRPyP)

A espectroeletróquímica do derivado da ferro porfirina é análogo ao da Mn(III) porfirina, de modo que o processo de oxidação dos complexos de rutênio periféricos (Ru(III/II)) foi encontrado na faixa de $0,50$ até $1,40 \text{ V}$ (Figura VI.8A). E, ao se deslocar o potencial para $2,30 \text{ V}$ (Figura VI.8B) observa-se que as bandas Soret e Qs em 434 , 545 e 610 nm começam a diminuir de intensidade, evidenciando a oxidação da ferro(III)porfirina.

É interessante notar que neste caso, também se percebe uma diminuição significativa da banda da bipyridina em torno de 300 nm, sugerindo que eventualmente tenha sido atingido um potencial suficiente para também oxidar os complexos de rutênio.

Aplicando-se potenciais no sentido negativo, mais especificamente na faixa de 0,50 a -0,10 V (Figura VI.8C), percebe-se um desdobramento batocrômico da banda Soret de 411 para 422 nm, juntamente com desdobramentos batocrômicos das bandas Qs de 573 e 627 nm para 580 e 640 nm, enquanto que as bandas referentes aos complexos de rutênio não são modificadas. Tais deslocamentos também são observados quando se adicionam soluções diluídas de hidrazina ou de ditionito. Esse comportamento é consistente com o processo de redução da ferro(III)porfirina a ferro(II)porfirina. Ao se deslocar o potencial para -1,30 V, a banda Soret em 422 nm começa a diminuir de intensidade e a se deslocar para 442 nm, como evidenciado na Figura VI.8D. Concomitantemente, há um aumento da absorbância na região de 850 nm, evidenciando assim o processo de redução do anel porfirínico ao radical-ânion. Quando o potencial é deslocado para -1,40 V (Figura VI.8E), observa-se um novo processo de redução que leva ao deslocamento da banda Soret em 442 nm para 464 nm, além do aparecimento de uma banda larga e intensa em torno de 850 nm. Além disso, a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ em 294 nm começa a diminuir de intensidade, levando ao surgimento de uma banda em torno de 350 e 750 nm. Esse comportamento é consistente com a segunda redução do anel porfirínico ao diânion e o início da primeira redução mono-eletrônica de um dos ligantes bipyridina de cada complexo periférico. Em -1,70 V (Figura VI.8F), observa-se o desaparecimento da banda em 294 nm, com a formação de uma banda alargada em 350 nm, o aparente deslocamento da banda em 850 nm para 750 nm e o surgimento de uma banda em 520 nm. Tais características sugerem a redução do segundo ligante bipyridina de cada complexo de rutênio ao radical ânion. Em seguida, ao se aplicar -1,90 V (Figura VI.8G), ocorre o deslocamento da banda em 750 para 650 nm e o desaparecimento de uma banda larga na região de 450 nm e em torno de 350 nm. Esse processo espectroeletróquímico foi tentativamente atribuído à segunda redução de um dos ligantes bipyridina ao diânion. Finalmente, em -2,60 V (Figura VI.8H) verifica-se o desaparecimento da banda em 350 com a formação de outra alargada com máximo em 385 nm. As bandas da porfirina em torno de 460 nm também desaparecem assim como aquela em 850 nm, mas há uma intensificação na região de 600-680 nm. Logo, esse processo deve

estar envolvendo tanto a redução de uma bipyridina ao diânion, bem como a redução do anel porfirínico ao triânion radical. Ao nosso conhecimento, esta é a primeira vez que é reportada a caracterização espectroeletroquímica de uma ferro porfirina supramolecular numa faixa de 5,0 V.

Figura VI.8: Espectroeletroquímica de uma solução ~0,5 mM de Fe(3-TRPyP) de DMF anidro, contendo 0,10 M de TEAClO₄, na faixa de potencial de 2,30 to -2,60 V.

VII – FILMES

Nas últimas décadas, a obtenção de novos materiais tem despertado grande interesse e tem recebido muito destaque, devido a possibilidade de formação de interfaces para sensores analíticos amperométricos. As porfirinas e metaloporfirinas, de um modo geral, formam filmes estáveis e bastante homogêneos sobre eletrodos e superfícies de vários substratos, tais como ITO e carbono vítreo. Assim, simplesmente por deposição de uma solução porfirínica e por evaporação do solvente, normalmente MeOH ou CH₃CN, pode-se preparar um filme aderente do material molecular, fazendo com que as propriedades daqueles compostos sejam transferidas para a superfície do eletrodo.^[204-206] E, várias aplicações usando esses filmes finos de metaloporfirinas foram relatadas. Como exemplos, destacam-se o sensoriamento de substâncias como NO₂⁻, SO₃²⁻, glicose, NO, SO₂, dopamina, NADH, etc.^[175,207-219]

Metaloporfirinas supermoleculares formadas pela coordenação de complexos de rutênio aos resíduos piridínicos das piridilporfirinas também são interessantes nessa área de pesquisa, uma vez que variando o tipo de complexo ao qual se encontram coordenados pode-se modular as propriedades eletrônicas do metal central.^[150,220] Além disso, as propriedades induzidas pelos complexos periféricos podem ser moduladas variando-se o estado de oxidação dos mesmos. Por exemplo, a oxidação de complexos [Ru^{II}(bipy)₂Cl]⁺ a [Ru^{III}(bipy)₂Cl]²⁺ transformam o complexo fracamente doador eletrônico num forte receptor, assim como a redução dos ligantes bipyridina aumenta significativamente suas propriedades doadoras. Por outro lado, os próprios complexos periféricos podem ter propriedades catalítica e/ou eletrocatalíticas para reações de oxidação e redução. Assim, verificou-se que grupos [Ru(bipy⁻)(bipy)Cl]⁺ gerados eletroquimicamente na periferia da Ni(4-TPyP) aumentam a atividade catalítica para redução de CO₂ da porfirina,^[190] enquanto que a presença de complexos [μ₃-ORu^{III}₂Ru^{II}(CH₃COO)₆(py)₂] na periferia da Co(4-TPyP) ativa o sítio de cobalto para a redução tetra-eletrônica do oxigênio molecular à água.^[221] Em contraste, a presença dos complexos oxidados [μ₃-ORu^{III}₂Ru^{IV}(CH₃COO)₆(py)₂] aumentam a estabilidade e atividade P-450 da Mn(4-TPyP)^[36] e os grupos [Ru^{III}(bipy)₂Cl]²⁺ atuam como sítios catalíticos para oxidação de nitrito, sulfito e outros redutores.^[175,219,222-224] Por outro lado, a troca do ligante cloro por água, gerando metaloporfirinas coordenadas a

complexos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$ podem ser altamente eficientes em processos de oxidação eletroquímica devido à formação de espécies catalíticas de alta valência como $^{\text{IV}}\text{Ru}=\text{O}$.^[175] Logo, a estratégia baseada na automontagem coordenativa de complexos inorgânicos com piridilporfirinas é muito interessante, pois leva à formação de novos catalisadores multieletrônicos cujas propriedades podem ser amplamente moduladas e cujas propriedades catalíticas se auto-ajustam de acordo com as condições do meio.

Por outro lado, um aspecto extremamente importante e interessante é que tais propriedades podem ser transportadas para a superfície dos eletrodos, por meio do recobrimento da mesma com filmes ultrafinos daqueles materiais moleculares. Os filmes obtidos por simples deposição das metaloporfirinas supermoleculares sobre a superfície dos eletrodos levam a formação de materiais moleculares eletroquímica e eletrocataliticamente ativos. Contudo, tendem a ser facilmente lixiviados da superfície devido ao fato de não serem completamente insolúveis. Este problema é mais acentuado no caso das $\text{M}(3\text{-TRPyP})$, que são muito mais solúveis que os isômeros $\text{M}(4\text{-TRPyP})$.

Os materiais eletrostaticamente montados são muito mais estáveis, além de possuírem novos sítios de interação que podem melhorar as propriedades condutoras e de reconhecimento molecular dos mesmos. Esses novos materiais podem ser obtidos diretamente sobre a superfície do substrato desejado por montagem eletrostática, na forma de filmes finos. Tais eletrodos modificados são interessantes para uso como novas interfaces em sensores amperométricos. Além disso, podem ser usados em experimentos visando a compreensão dos mecanismos de transferência eletrônica na interface eletrodo/solução. Assim, no presente capítulo serão apresentados os estudos com esses novos materiais porfirínicos eletrostaticamente montados camada por camada, por meio da formação controlada de pares-iônicos entre as metaloporfirinas supermoleculares catiônicas e ftalocianinas sulfonadas aniônicas. Eletrodos modificados com tais materiais serão investigados em reações de óxido-redução eletrocatalíticas de nitrito e sulfito, em função do pH. E, para uma melhor abordagem, serão divididos em tópicos. Inicialmente serão abordados os resultados obtidos com filmes contendo metaloporfirinas sem um centro eletroquimicamente ativo, como aqueles derivados de base-livre, zinco(II) e níquel(II). A seguir, os derivados de cobalto, manganês e ferro, cujos centros apresentam processos redox bem caracterizados.

Voltamogramas cíclicos típicos de eletrodos modificados com filmes de M(3-TRPyP) puro ou de M(3-TRPyP) eletrostaticamente montados, camada por camada, com ftalocianinas de cobre tetra-aniônicas (CuTSPc), são mostrados na Figura VII.1. Observa-se que em ambos os eletrodos modificados aparece um par de ondas reversível em torno de 1,0 V, atribuído ao par Ru(II/III). O perfil das ondas é do tipo sino, onde a intensidade de corrente de pico é linearmente dependente da velocidade de varredura (em detalhe), indicando que o material está adsorvido na superfície do eletrodo e responde rapidamente ao potencial aplicado.^[186,187] Note também que as ondas são relativamente estreitas apresentando largura à meia altura igual a 110 e 190 mV, sugerindo que os sítios eletroquimicamente ativos devem ser mais ou menos equivalentes. As características acima enumeradas sugerem que as velocidades de transferência de elétrons e de difusão de íons nos filmes são relativamente rápidas, como em filmes de complexos de rutênio bipiridina poliméricos. Os materiais gerados com as diferentes porfirinas supermoleculares apresentam as propriedades de condução acima e um comportamento voltamétrico análogo.

Figura VII.1: VCs de um filme de (A) Ni(3-TRPyP) $\Gamma = 3,9 \text{ nmol.cm}^{-2}$ e (B) Ni(3-TRPyP)/CuTSPc, $\Gamma = 0,5 \text{ nmol.cm}^{-2}$, sobre ECV, tampão fosfato 25 mmol.dm^{-3} de pH=6,8, KNO_3 0,5 M. Em detalhe: Intensidade de corrente de pico anódico i_{pa} vs. velocidade de varredura. (A) $v = 10, 20, 50, 100$ e (B) $20, 50, 100, 200, 300, 400$ e 500 mV.s^{-1} .

A morfologia do material também é importante para se compreender as suas propriedades. Analisando-se as imagens AFM de um filme obtido por *dip-coating* de H₂(3-TRPyP) sobre mica (Figura VII.2), pode-se perceber que a superfície está homogeneamente recoberta por grânulos do material. Isso pode ser um indicativo da formação de agregados característicos da associação por empilhamento das porfirinas supermoleculares por *stacking* π . Alguns grânulos podem ser maiores ou menores, mas em média, a altura dos mesmos varia entre 5 e 10 nm.

Imagens de microscopia AFM de filmes de Fe(3-TRPyP) preparados por *dip-coating* (A-B) e de Fe(3-TRPyP)/CuTSPc eletrostaticamente montados (C-D) sobre mica, são mostrados na Figura VII.3. O filme obtido somente com a porfirina catiônica possui maior porosidade (A-B), possivelmente devido ao fato do empacotamento não ser muito eficiente e ordenado nessa supermolécula não-planar. Esses problemas parecem ser contornados pela formação do par-iônico no filme de Fe(3-TRPyP)/CuTSPc (C-D), que nitidamente apresenta uma menor porosidade, além de aglomerados maiores, com 10 a 30 nm de altura.

Figura VII.2: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) no modo de contato intermitente (MAC mode), de filmes de H₂(3-TRPyP) depositado sobre mica, preparados por dip-coating numa solução 1.10^{-4} M, em metanol, com apenas uma deposição.

Figura VII.3: Imagens de microscopia de força atômica (AFM), no modo de contato intermitente (MAC mode®), de filmes de Fe(3-TRPyP) preparado por *dip-coating* numa solução metanólica 1.10^{-4} M^{-3} (A-B) e de um filme eletrostaticamente montado de Fe(3-TRPyP)/CuTSPc (C-D), depositados sobre mica. Nesse caso, foi depositado uma camada catiônica e uma aniônica.

VII.a: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Uma forma de analisar o comportamento eletroquímico, mais especificamente o mecanismo de condução, a condutividade e a homogeneidade do filme, é realizando a voltametria na presença de uma espécie redox adequada como o ferrocianeto de potássio. O $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ é amplamente conhecido como uma substância que sofre uma reação

eletroquímica reversível sobre vários eletrodos e pode ser usado como “*probe*” eletroquímico para investigar as características de filmes sobre a superfície de eletrodos.^[225] Os voltamogramas típicos de eletrodos modificados com filmes de M(3-TRPyP) e de M(3-TRPyP)/CuTSPc, onde M = Ni(II) e Fe(III), são mostrados na Figura VII.4. É interessante notar que nenhuma onda de oxidação do ferrocianeto a ferricianeto pode ser observado no seu potencial normal ($E_{1/2} = 0,36$ V, detalhe da Figura VII.4A), mas sim no início da onda de oxidação dos complexos periféricos, em $\sim 0,85$ V. Esse resultado mostra claramente que os filmes dos materiais porfirínicos estão atuando como uma barreira física que impede a difusão do ferrocianeto até a superfície do eletrodo, e que o filme não é um condutor eletrônico mas sim um condutor redox. Ou seja, a transferência eletrônica do material eletroativo em solução para o eletrodo é mediado pelas espécies redox presentes no filme. Por outro lado, na varredura catódica a onda de reoxidação do ferricianeto pode ser observado num potencial um pouco mais negativo, dando a impressão de que está se difundindo através do filme e alcançando a superfície do eletrodo. Caso isso realmente esteja acontecendo, a onda de oxidação do ferricianeto deveria aparecer a partir do segundo ciclo sucessivo. Todavia, essa onda não foi observada indicando que o filme é um melhor condutor de elétrons que de equivalentes de oxidação.

Devido a estrutura não-planar das M(3-TRPyP), o empilhamento π dessas supermoléculas não é tão favorecido quanto no caso dos M(4-TRPyP)s, fazendo com que o material tenha canais maiores. Mesmo assim, os processos eletroquímicos estão sendo mediados pelo filme, que age como uma porta controlada pelo potencial aplicado, que quando aberta permite o fluxo unidirecional de elétrons da solução para o eletrodo.^[226] Obviamente, a condução no filme ocorre por meio de um mecanismo de auto-troca de elétrons, que também envolve a difusão de íons para “neutralizar” a carga que está sendo transportada e evitar a polarização. Assim, os poros dos filmes são suficientemente pequenos para impedir a difusão do hexacianoferrato(II), mas devem ser suficientemente grandes para permitir a difusão dos íons K^+ e/ou NO_3^- do eletrólito. Esses resultados são consistentes com os aqueles obtidos por microscopia AFM, no qual foi observado uma cobertura homogênea da superfície da mica, não estando presente buracos ou outras imperfeições nos filmes.

Figura VII.4: VCs de ECV modificados com filmes supramoleculares de M(3-TRPyP) e M(3-TRPyP)/CuTSPc; $\Gamma_{A-B-C-D} = 2,3-3,4-3,1-1,9 \text{ nmol.cm}^{-2}$; na presença (A) 4,6 (B) 3,6 (C) 2,4 e (D) 3,4 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, tampão fosfato 25 mM de pH 6,8, KNO_3 0,5 M, na faixa de $-0,0$ a $1,2 \text{ V}$. Em detalhe (A): VC de uma solução $4,6 \text{ mmol dm}^{-3}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Como foi mencionada acima, o filme molecular tende a atuar como uma barreira física para a difusão de espécies moleculares ou iônicas até a superfície do eletrodo. Caso isso venha a acontecer, o processo de transferência de elétrons pode ocorrer diretamente do eletrodo, sem a participação do material molecular. Na realidade, a profundidade até a qual ocorre difusão depende da porosidade, da condutividade (eletrônica e iônica) e das propriedades de transferência de elétrons do filme. Se o processo de transferência de elétrons for lenta ou a condutividade do filme for baixa, e existirem canais suficientemente grandes, as espécies em solução poderão se difundir por toda a extensão do filme. Porém, se aqueles processos forem rápidos, a transferência de elétrons ficará confinada na interface filme/solução.

Quatro possíveis mecanismos de condução eletrônica para esses materiais contendo porfirinas tetraarutenadas empilhadas podem ser sugeridos: (1) transferência de buracos do

eletrodo para os complexos de rutênio mais próximos a superfície e sua propagação através do sistema π ; (2) transferência de buracos por *electron-hopping* envolvendo somente os complexos de rutênio periféricos; (3) transferência de buracos via os íons metálicos centrais dos anéis porfirínicos; e (4) condução eletrônica direta através do sistema π da porfirimina. Dentre todos, observou-se por espectroscopia de impedância eletroquímica que aquele operante para esses filmes automontados camada-por-camada era do tipo (1), em virtude de uma componente indutiva observada nos espectros de impedância. Contudo, a participação do mecanismo (2), comumente observados em polímeros redox, não pode ser descartado. Os demais mecanismos são observados em filmes de porfirinas coordenadas a íons metálicos eletroquimicamente ativos, porém distantes da faixa de potencial para os processos redox envolvendo o anel porfirínico (3), ou em filmes de porfirinas dopados (4). Logo, o mecanismo de condução nesses filmes, tanto de M(TRPyP) quanto de M(TRPyP)/M(TPPS) ou de M(TRPyP)/CuTSPc ocorre pelo mecanismo redox (*electron-hopping*).^[92,93,226]

Tendo em vista a elevada atividade eletrocatalítica dos nanomateriais porfirínicos, tentamos verificar o efeito da conformação molecular sobre aquela propriedade. Note que os isômeros M(3-TRPyP) não são planares, formando cavidades acima e abaixo do plano do anel, em sua conformação mais estável, de acordo com os estudos de modelagem molecular. Tais sítios podem tornar a interação com os substratos mais específica ou aumentar a atividade catalítica devido a um efeito sinérgico decorrente da maior proximidade entre os complexos de rutênio periféricos e as posições axiais da metaloporfirimina, em relação aos isômeros M(4-TRPyP).

Verificou-se também que a geometria molecular é muito importante para definir a estabilidade dos pares iônicos formados. Ou seja, é fundamental que haja uma complementaridade estrutural (reconhecimento molecular) para maximizar as interações eletrostáticas e π . Assim, os isômeros M(3-TRPyP) formam pares-iônicos estáveis com CuTSPc, mas significativamente menos estáveis com M(4-TPPS). O inverso é verdadeiro no caso do isômero M(4-TRPyP). Como estes já foram extensivamente estudados pelo Grupo, na presente tese serão discutidas as propriedades eletrocatalíticas dos nanomateriais supramoleculares obtidas por montagem eletrostática camada por camada de M(3-TRPyP) e M(4-TRPyP) com CuTSPc, para reações de oxidação e redução de nitrito e sulfito. Estes

são muito utilizados principalmente nas indústrias de alimentos e bebidas, respectivamente, tornando-se importante o desenvolvimento de sensores mais eficientes e baratos para o monitoramento tanto no processo de fabricação daqueles produtos, bem como no meio ambiente.

VII.b: Filmes de H_2 (TRPyP), Zn (TRPyP) e Ni (TRPyP)

As respostas voltamétricas do eletrodo de carbono não-modificado são irreprodutíveis na presença dos substratos nitrito e sulfito. As ondas geralmente são bastante alargadas e conseqüentemente as correntes são baixas e os picos deslocados para potenciais mais positivos, devido à lenta transferência heterogênea de elétrons na interface eletrodo/solução. Este comportamento contrasta com o encontrado quando se utiliza os eletrodos modificados com os nanomateriais porfirínicos supramoleculares, como mostrado nas Figuras VII.5 a VII.9.

Os voltamogramas de um eletrodo de carbono vítreo modificado com $Ni(3-TRPyP)/CuTSPc$ a medida que alíquotas de uma solução estoque de nitrito foram adicionadas, num tampão fosfato pH 6,8, são mostradas na Figura VII.5. Percebe-se um aumento da intensidade da corrente anódica em torno de 1,0 V (região correspondente ao processo $Ru^{II/III}$), proporcional à concentração daquele substrato, indicando que a transferência eletrônica mediada pelo filme é rápida. Isso faz com que a resposta do nitrito seja dramaticamente intensificada nessa região (Figura VII.5A), como pode ser observado comparando-se a resposta na presença do eletrodo limpo. Comportamento similar foi observado no caso da adição de sulfito (Figura VII.5A) ao invés de nitrito. Todavia a resposta eletrocatalítica em pH = 6,8 e 4,7 foram distintos para os dois substratos. No caso do nitrito, a onda voltamétrica foi deslocada para potenciais menos positivos e se tornou mais estreita e intensa, como esperado para um aumento da velocidade de transferência heterogênea de elétrons. De fato, verificou-se uma intensificação ainda maior em tampão acetato pH 3,9, porém o filme se torna mais solúvel e é lixiviado mais rapidamente. Em contraste, a diminuição de pH de 6,8 para 4,7 provocou o deslocamento da onda para potenciais mais positivos (150 mV) no caso do sulfito, sugerindo uma diminuição da atividade eletrocatalítica do filme. Porém, ambas as reações de oxidação envolvem a

liberação de H^+ como produto (eq. VII.3 e VII.6) e o abaixamento do pH deveria deslocar anodicamente o potencial redox. Este comportamento foi observado no caso do sulfito, mas não foi observado no caso do nitrito. Infelizmente ainda não foi possível encontrar os motivos que levam a este comportamento anômalo.

Figura VII.5: VCs de um filme de Ni(3-TRPyP)/CuTSPc na presença de (A) 0,94 mM de NO_2^- e $\Gamma = 0,45 \text{ nmol cm}^{-2}$ e (B) 3,57 mM de SO_3^{2-} e $\Gamma = 0,2 \text{ nmol cm}^{-2}$, sobre ECV, em tampão fosfato 25 mM pH = 6,8 (—) e em tampão acetato 25 mM pH = 4,7 (---), KNO_3 0,5 M. Os VCs dos substratos em eletrodos limpos estão indicados por linhas pontilhadas.

Também foi realizado um extenso estudo variando a concentração superficial (Γ_0) do nanomaterial depositado sobre o eletrodo, na faixa de 0,25 a 3,5 nmol.cm^{-2} . Foi observado que o comportamento eletrocatalítico não muda significativamente em função da espessura. Apenas ocorre uma variação nos limites de detecção, como mostrado na Figura VII.6. Os filmes mais espessos apresentam uma boa relação sinal/ruído acima de 2,0 mM, enquanto os mais finos dão respostas melhores em concentrações mais baixas daqueles substratos (20 a 2000 μM). Além disso, os eletrodos modificados mostraram ser bastante estáveis. De fato, pouca alteração foi observada nas suas características mesmo após várias dezenas de ciclos de varredura de potenciais, em diferentes condições experimentais.

Quando se analisa a região negativa dos voltamogramas da Figura VII.5 verifica-se que não há nenhuma onda eletrocatalítica em pH 6,8, visto que a onda irreversível de baixa

intensidade em torno de -0.7 V também foi observado no caso de um ECV limpo. Porém, a intensidade foi maior devido à maior área exposta, tendo em vista que o filme do nanomaterial porfirínico bloqueia a maior parte da superfície do eletrodo. Por outro lado, em tampão acetato pH 4,7, foi observado o aparecimento de uma intensa onda de redução eletrocatalítica em torno de $-0,8$ V tanto para nitrito como para sulfito. Contudo, o mesmo não ocorre no caso dos eletrodos modificados com filmes de $M(3\text{-TRPyP})/\text{CuTSPc}$, onde $M = 2\text{H}^+$ ou Zn^{2+} , apesar do potencial de redução da porfirina ser menos negativa no caso do derivado da porfirina base-livre. Logo, a espécie contendo simplesmente o anel porfirínico reduzido não parece ser a espécie eletrocataliticamente ativa. De fato a formação de um sítio de metaloporfirina contendo ou tendo caráter de um íon metálico em baixos estados de oxidação parece ser fundamental, como veremos nas seções subseqüentes. Abaixo são mostrados os possíveis processos eletrocatalíticos de oxidação e de redução do nitrito e do sulfito (na eq. VII.2 a carga dos complexos de rutênio periféricos não foi considerada).

Figura VII.6: VCs de filmes de Ni(3-TRPyP)/CuTSPc na presença de SO_3^{2-} ; (A) $\Gamma = 0,7$ (B) 1,2 e (C) 3,5 nmol.cm^{-2} , sobre ECV, KNO_3 0,5 M, tampão acetato 25 mM de pH = 4,7.

Tendo sido abordados os aspectos gerais do comportamento eletrocatalítico dos eletrodos modificados com filmes de nanomateriais porfirínicos supramoleculares, abaixo serão mostrados os resultados comparativos das propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos modificados com filmes de nanomateriais derivados das porfirinas base-livre, Zn(II) e Ni(II), e subsequentemente dos derivados de Mn(III), Fe(III) e Co(III), dos isômeros *meso*-tetra(*meta* e *para*-piridil)porfirinas.

VII.b.1 – Oxidação de Nitrito em pH 6,8

A Figura VII.7 mostra os resultados obtidos com os eletrodos de ECV modificados com filmes de M(TRPyP)/CuTSPc, onde $M = 2\text{H}^+$, Zn^{2+} e Ni^{2+} . Pode-se observar que na faixa de 0,0 a 1,15 V existe um processo reversível para todos os filmes em torno de 0,95 V, característico do processo Ru(II/III). Ao se adicionar alíquotas de uma solução estoque de nitrito, observa-se que há uma intensificação linear da corrente anódica em torno de 1,0 V em função da concentração de nitrito (em detalhe na Figura VII.7). Este pode ser atribuído à oxidação do nitrito a nitrato (Equação VII.3), após transferência de carga mediada pelo complexo de Ru(III) (Equação VII.1). Esse comportamento é observado tanto para a porfirina base-livre quanto para os derivados metalados com zinco e níquel, já que em todos existe a presença daquele mediador redox. Como o ligante cloreto dos complexos de rutênio é inerte e não há um sítio lábil disponível para coordenação do nitrito ao íon rutênio, o processo de transferência eletrônica deve estar ocorrendo pelo mecanismo de esfera externa. Por outro lado, significativas diferenças devem existir na organização

molecular dos nanomateriais formados por M(3-TRPyP) e M(4-TRPyP), o que provavelmente provocará alterações na velocidade de transferência eletrônica entre os sítios ativos e o analito. Assim, investigando-se o coeficiente angular das retas dos gráficos da corrente catalítica anódica em função da concentração de nitrito, observou-se que os valores para os eletrodos modificados com filmes de M(4-TRPyP)/CuTSPc, são em torno de 20 a 30% maiores. Ou seja, este material é electrocataliticamente mais ativo para a reação de oxidação do nitrito.^[227] Dentre os derivados considerados, aquele contendo a níquel porfirina foi a mais eficiente. Não foi observado nenhuma atividade electrocatalítica para redução do nitrito em pH = 6,8.

Figura VII.7: VCs de ECV modificados com um filme de M(TRPyP)/CuTSPc na presença de NO_2^- ; $0,60 < \Gamma < 1,0 \text{ nmol.cm}^{-2}$; tampão fosfato 25 mM pH = 6,8 e KNO_3 0,50 M, na faixa de 0,0 a 1,15 V. Em detalhe: Intensidade de corrente de pico vs. concentração de nitrito.

VII.b.2 – Oxidação de Sulfito em pH 6,8

A Figura VII.8 mostra os voltamogramas dos eletrodos modificados na presença de concentrações crescentes de sulfito, em pH 6,8. A oxidação do sulfito a sulfato, é lenta no

ECV limpo. Contudo, a ocorrência das reações mediadas pelos filmes supramoleculares foram observadas a partir de cerca de 0,75, culminando num pico intenso em torno de 0,85 V, próximo do início do processo Ru(II/III). A intensidade da corrente de pico é linearmente dependente da concentração de sulfito, como mostrado nos detalhe da Figura VII.8. O outro pico que aparece em torno de 1,0 V é referente a oxidação dos complexos de Ru(II) remanescentes após o processo eletrocatalítico (Equação VII.1). Aquele tende a ser mais intenso no caso dos eletrodos modificados com filmes mais espessos (maior concentração superficial). Além disso, os eletrodos modificados com filmes de M(3-TRPyP)/CuTSPc parecem ser catalisadores mais eficientes para a oxidação do sulfito. Nessas condições experimentais, nenhum processo eletrocatalítico de redução foi observado na faixa de 0,0 a -0,85 V, pois a onda catódica de baixa intensidade em torno de -0.7 V também foi observado no ECV limpo, como mencionado anteriormente.

Figura VII.8: VCs de um ECV modificado com filme de M(TRPyP)/CuTSPc em concentrações crescentes de SO_3^{2-} ; $0,50 < \Gamma < 3,0 \text{ nmol.cm}^{-2}$; em tampão fosfato 25 mM pH = 6,8 e KNO_3 0,5 M, na faixa de -0,90 a 1,15 V. Em detalhe: intensidade de corrente de pico vs. concentração de sulfito.

VII.b.3 – Oxidação e Redução de Nitrito em pH 4,7

Os voltamogramas dos ECV modificados com filmes de M(3- ou 4-TRPyP)/CuTSPc, onde $M = 2H^+$, Zn^{2+} ou Ni^{2+} , em tampão acetato pH 4,7, na faixa de – 0,85 a 1,2 V, são mostrados na Figura VII.9. Nota-se que todos os eletrodos modificados apresentam um par redox reversível em torno de 0,95 V, atribuído ao processo Ru(II/III). Ao se adicionar alíquotas de uma solução estoque de nitrito, percebe-se que uma intensa onda eletrocatalítica de oxidação aparece a partir de 0,9 V com máximo em torno de 1,0 V. Em todos os casos, a oxidação eletrocatalítica do nitrito em pH 4,7 é mediada pelos complexos de Ru(III) periféricos eletroquimicamente gerados no filme molecular. Essa reação é rápida, de modo que a intensidade da corrente catalítica aumenta linearmente em função da concentração de nitrito (em detalhe).

Por outro lado, diferenças significativas foram obtidas para a reação de redução eletrocatalítica do nitrito em função do íon metálico coordenada à porfirina e também da conformação da supermolécula no nanomaterial supramolecular. Por exemplo, os eletrodos modificados com filmes de derivados das porfirinas base-livre e zinco não mostraram nenhuma atividade eletrocatalítica redutiva. Todavia, os filmes contendo níquel porfirina apresentaram alta atividade, exibindo uma intensa onda em –0,8 V (Figura VII.9E-F), que cresce linearmente em função da concentração de nitrito. A intensa corrente de pico catódico em –0,8 V varia linearmente em função da concentração. Contudo, a atividade catalítica do filme de Ni(3-TRPyP)/CuTSPc é bem maior quando comparado ao do filme de Ni(4-TRPyP)/CuTSPc, pois o coeficiente angular do gráfico de corrente vs. $[NO_2^-]$ foram iguais a 293 e 25 para o e o segundo, respectivamente.

Em função dessas características observadas, pode-se afirmar que a estrutura das espécies que compõem o nanomaterial supramolecular desempenha um importante papel na atividade eletrocatalítica. Essa propriedade supramolecular deve ser consequência da formação de cavidades e maior proximidade dos complexos de rutênio periféricos e a posição axial das metaloporfirinas, gerando um efeito sinérgico envolvendo os dois sítios. Além disso, a presença de poros maiores deve facilitar o acesso do substrato ao sítio ativo da níquel porfirina no derivado não-planar, pois no Ni(4-TRPyP)/CuTSPc, possivelmente há um empacotamento mais eficiente (tanto stacking π como interação eletrostática) que diminui o acesso do substrato. Por outro lado, a porfirina radical ânion

não deve ser a espécie cataliticamente ativa, pois os filmes derivados da porfirina base-livre e zinco(II) não apresentaram nenhuma atividade. Estes são notoriamente conhecidos por formarem o radical-ânion na primeira redução monoeletrônica das respectivas supermoléculas. Logo, uma espécie com caráter de níquel(I) porfirina possivelmente deve estar envolvida.

Figura VII.9: VCs de ECVs modificados com um filme de M(TRPyP)/CuTSPc em função da concentração de NO_2^- ; $0,50 < \Gamma < 3,0 \text{ nmol.cm}^{-2}$; em tampão acetato 25 mM pH = 4,7 e KNO_3 0,5 M, na faixa de -1,0 a 1,15 V. Em detalhe: intensidade de corrente de pico vs. concentração de nitrito.

VII.b.4 – Oxidação e Redução de Sulfito em pH 4,7

Os voltamogramas dos ECVs modificados com filmes de M(TRPyP)/CuTSPc, onde $M = 2\text{H}^+$, Zn^{2+} ou Ni^{2+} , em função da concentração de sulfito, em tampão acetato pH 4,7, são mostrados na Figura VII.10. A onda catalítica de oxidação de sulfito a sulfato em pH 4,7 foi observada em ~1,0 V, analogamente ao caso do nitrito. Em todos os experimentos foi observado uma relação linear entre a concentração do substrato e a corrente de pico anódico (em detalhe na Figura VII.10).

Em contraste com o nitrito, o sulfito pode ser reduzido diretamente na superfície do ECV. Tanto os ECVs modificados com filmes de $H_2(TRPyP)/CuTSPc$ quanto de $Zn(TRPyP)/CuTSPc$ mostraram perfis similares na região de $-0,4$ V a $-0,9$ V, indicando a ausência de ou baixa atividade catalítica. Porém, no caso dos eletrodos modificados com filmes de $Ni(TRPyP)/CuTSPc$ (Figura VII.10E-F), nota-se uma onda catódica adicional que atinge o máximo em torno de $-0,8$ V. Além disso, os voltamogramas dos processos de redução do sulfito diretamente na superfície do eletrodo exibem uma onda anódica irreversível em torno de $0,2$ V. Contudo, esta desaparece no caso dos voltamogramas das figuras VII.10E-F, sugerindo que o mecanismo da reação de redução mediada pelo filme de $Ni(TRPyP)/CuTSPc$ é diferente. As intensidades de corrente de pico catódico em $-0,8$ V aumentam linearmente em função da concentração de sulfito, sendo o filme de $Ni(3-TRPyP)/CuTSPc$ o mais ativo.

Figura VII.10: VCs de ECVs modificados com um filme de $M(TRPyP)/CuTSPc$ em função da concentração de SO_3^{2-} ; $0,50 < \Gamma < 3,0$ nmol.cm⁻²; em tampão acetato 25 M pH = 4,7 e KNO_3 0,5 M, na faixa de $-0,90$ a $1,15$ V. Em detalhe: intensidade de corrente de pico vs. concentração de sulfito.

VII.b.5 – Detecção Simultânea de Nitrito e Sulfito em pH 6,8

De acordo com resultados anteriores obtidos em diferentes condições de pH e de nanomaterial, verificou-se que a onda eletrocatalítica de oxidação eletrocatalítica do sulfito é deslocada para potenciais menores com o aumento de pH, enquanto que o inverso ocorre no caso do nitrito. Esse fato abre novas perspectivas para se realizar análises simultâneas de sulfito e nitrito com um mesmo eletrodo modificado. Por exemplo, na Figura VII.11 são mostrados os VCs de um ECV modificado com um filme de Ni(3-TRPyP)/CuTSPc em tampão fosfato pH 6,8. À solução foram adicionadas sucessivamente alíquotas de uma solução estoque de sulfito e depois de nitrito. Percebe-se que iniciando a varredura no sentido anódico a partir de 0,0 V, há uma intensificação de corrente em 0,87 V após cada adição de sulfito (—). As adições de nitrito intensificam a corrente eletrocatalítica somente em 1,0 V (...). É importante notar que as adições de nitrito não interferem na corrente eletrocatalítica do sulfito em 0,87 V. E, as intensidades de corrente em 0,87 e 1,0 V obtidas após adição de cada componente, apresentam uma resposta linear em função da concentração do respectivo substrato (em detalhe na Figura VII.11). Dessa forma, nota-se que é possível se realizar a determinação simultânea das concentrações de sulfito e nitrito simplesmente ajustando-se as condições do meio. Logo, o uso dessas metaloporfirinas supermoleculares em associação com ftalocianinas aniônicas forma nanomateriais supramoleculares que podem ser utilizados como interfaces para sensores ou detectores amperométricos de sulfito e nitrito.

Figura VII.11: VCs de ECV modificado com filme de Ni(3-TRPyP)/CuTSPc $\Gamma = 1,8 \text{ nmol.cm}^{-2}$ em concentrações crescentes de sulfito (—) e nitrito (...), em tampão fosfato 25 mM pH 6,8, na faixa de $-0,90$ a $1,10 \text{ V}$, $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$. Em detalhe: relação linear da intensidade de corrente de pico vs. concentração de SO_3^- e NO_2^- .

VII.c: Filmes de Co(TRPyP)

A forma mais estável das metaloporfirinas supermoleculares derivadas de cobalto, manganês e ferro nas condições ambiente é com o íon de metal de transição coordenado ao anel porfirínico no estado de oxidação 3+. A rica química de coordenação axial aliado à possibilidade de modulação da reatividade em função da variação do estado de oxidação na faixa de 5+ a 1+ torna-os especiais do ponto de vista de catálise e eletrocatalise, quando comparados aos derivados da porfirina base livres, zinco(II) e até mesmo níquel(II) descritos acima.

Os voltamogramas típicos de filmes supramoleculares de Co(TRPyP), Co(TRPyP)/M(TPPS) ou Co(TRPyP)/CuTSPc apresentam o perfil voltamétrico mostrado na Figura VII.12. Na faixa de -1,0 a 1,20 V, somente existe um par de ondas reversível em $E_{1/2} = 0,94$ V, atribuído ao processo Ru(II/III), sendo a corrente de pico anódica é linearmente dependente da velocidade de varredura. E, a largura à meia altura encontra-se em torno de 130 mV, indicando que os sítios eletroquimicamente ativos são todos equivalentes e que as velocidades de transferência de elétrons e difusão dos íons nesses filmes também são relativamente rápidas.

Figura VII.12: VCs de um ECV modificado com um filme de Co(3-TRPyP)/H₂(4-TPPS) $\Gamma = 3,2$ nmol.cm⁻², em função da velocidade de varredura, em tampão fosfato 25 mM pH=6,8, KNO₃ 0,5 M. Em detalhe: intensidade de corrente de pico anódico i_{pa} vs. velocidade de varredura.

Os voltamogramas cíclicos de um ECV modificado com um filme supramolecular de Co(3-TRPyP)/CuTSPc à medida que se aumenta a concentração de sulfito e nitrito, em pH 6,8 e 4,7, são mostrados na Figura VII.13. Em pH 6,8, foram observadas apenas as ondas eletrocatalíticas de oxidação em 1,0 V para o nitrito e em ~0,88 V para o sulfito (Figura VII.13A,C). Quando o pH da solução foi diminuído para 4,7, foram observadas além da intensificação dos picos de oxidação (~1,0 V), o surgimento de ondas eletrocatalíticas intensas para ambos os substratos, em torno de -0,8 V. O comportamento é similar ao descrito para os eletrodos modificados com Ni(3-TRPyP)/CuTSPc. A redução do nitrito começa em -0,6 V, tendo seu máximo de corrente em -0,80 V, enquanto que para o sulfito o início se dá em torno -0,4 V atingindo o máximo em -0,83 V. No último, também se observa uma onda irreversível em torno de 0,3 V, devido a oxidação de algum produto gerado na redução.

Para que esses analitos sejam eletrocataliticamente reduzidos, também existe uma dependência de prótons no meio, além da geração de espécies Co(I) porfirina como visto no capítulo de voltametria cíclica (cap. V) e espectroeletroquímica (cap. VI). Como visto no detalhe da Figura VII.13B e D, percebe-se que há uma relação linear entre a concentração de substrato e a corrente de pico eletrocatalítica. Comparando-se os coeficientes angulares dos gráficos de corrente vs. [substrato], pode-se verificar que as atividades eletrocatalíticas são maiores para o nitrito em pH 4,7 e para o sulfito em pH 6,8. Na atividade redutiva, a resposta eletrocatalítica é comparativamente bem maior para o nitrito que para o sulfito.

Figura VII.13: VCs de ECVs modificados com filmes de Co(3-TRPyP)/CuTSPc em função do aumento da concentração de (A,B) nitrito e (C,D) sulfito, em tampão fosfato 25 mM pH 6,8 (A,C) e tampão acetato 25 mM pH 4,7 (B,D); $0,5 < \Gamma < 3,0 \text{ nmol.cm}^{-2}$; na faixa de $-1,0$ a $1,2 \text{ V}$. Em detalhe: intensidade de corrente de pico vs. concentração do substrato.

Comportamento similar foi obtido para os ECVs modificados com filmes supramoleculares de Co(4-TRPyP)/CuTSPc (Figura VII.14). Claramente percebe-se que existe um processo eletrocatalítico de oxidação mediado pelo par Ru(II/III) em todos os casos. Em pH 6,8, apenas se observa atividade oxidativa, que no caso do nitrito se inicia em $0,85 \text{ V}$ atingindo o máximo de corrente em $1,0 \text{ V}$. Para o sulfito começa em $\sim 0,7$ atingindo o máximo em $0,93 \text{ V}$. A onda em $\sim 1,05 \text{ V}$ se deve a oxidação dos complexos de rutênio(II) remanescentes após o processo eletrocatalítico.

Em pH 4,7, processos de oxidação e redução eletrocatalítica daqueles substratos foram observados. Para a oxidação do nitrito há um aumento de corrente a partir de $0,85 \text{ V}$ com máximo em $1,0 \text{ V}$, enquanto que a redução se inicia em $-0,6 \text{ V}$ alcançando o máximo de corrente em $-0,8 \text{ V}$. O sulfito, por sua vez, é oxidado a partir de $0,75 \text{ V}$, atingindo o pico de corrente em $1,0 \text{ V}$. A redução tem início a partir de $-0,4 \text{ V}$ com um máximo de corrente

em $-0,85$ V. Neste caso, também se observa uma onda irreversível de reoxidação dos produtos gerados na redução, na região de $0,1$ a $0,6$ V.

As intensidades de corrente de pico de oxidação e de redução são linearmente intensificadas a medida em que se aumenta a concentração dos substratos. Comparando-se a atividade relativa de transferência de elétrons entre os filmes supramoleculares dos isômeros supramoleculares *meta* e *para*, nota-se que as respostas eletrocatalíticas redutivas obtidas com os filmes do isômero *para* são praticamente o dobro daquelas obtidas para os derivados da porfirina não-planar. Já para as respostas oxidativas, a atividade é praticamente a mesma.

Figura VII.14: VCs de ECVs modificados com filmes de Co(4-TRPyP)/CuTSPc na presença de concentrações crescentes de (A,B) nitrito e (C,D) sulfito, em tampão fosfato 25 mM pH 6,8 (A,C) e tampão acetato 25 mM pH 4,7 (B,D); $1,0 < \Gamma < 3,0$ nmol.cm $^{-2}$; na faixa de $-1,0$ a $1,2$ V. Em detalhe: intensidade de corrente de pico vs. concentração de sulfito.

No caso dos ECVs modificados com Co(TRPyP)/CuTSPc, observou-se que os máximos de corrente eletrocatalítica de oxidação também estavam localizados em potenciais diferentes em pH 6,8. O pico do sulfito está deslocado ~120 mV em relação ao de oxidação do nitrito em 1,0 V. Isso pode ser observado nitidamente nos VCs da Figura VII.15 obtidos pela adição sucessiva de alíquotas de soluções estoque de sulfito e nitrito. O desempenho do eletrodo modificado é similar ao encontrado para o caso do Ni(3-TRPyP)/CuTSPc (Figura VII.11). Percebe-se que a adição de sulfito faz com que ocorra uma intensificação de corrente a partir de 0,75 atingindo o máximo de corrente de oxidação em 0,90 V. Ao se adicionar alíquotas de nitrito, apenas ocorre uma intensificação de corrente eletrocatalítica a partir de 0,95 V. Portanto, é possível se analisar ambos substratos simultaneamente, uma vez que o processo eletrocatalítico de oxidação está deslocado ~100 mV em relação ao do nitrito, não interferindo na corrente de oxidação do sulfito em ~0,9 V. Também é importante lembrar que as intensidades de corrente para ambos os substratos aumenta linearmente com a concentração, na faixa de 10 a 3000 μM .

Figura VII.15: VCs de um ECV modificado com um filme de Co(3-TRPyP)/CuTSPc, $\Gamma = 1,0 \text{ nmol.cm}^{-2}$ na presença de concentrações crescentes de nitrito (...) e de sulfito (—), tampão fosfato 25 mM pH 6,8, na faixa de -0,90 a 1,10 V, $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$. Em detalhe: relação linear da intensidade de corrente de pico vs. concentração dos substratos.

VII.d: Filmes de Mn(TRPyP) e Mn(TRAPyP)

Os filmes supramoleculares de Mn(TRPyP)/CuTSPc apresentaram respostas muito parecidas com aquelas obtidas com Co(TRPyP)/CuTSPc. Por isso, será apresentada apenas uma breve discussão abaixo. As propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas dos nanomateriais preparados com as porfirinas supermoleculares obtidas pela substituição do ligante cloreto dos complexos de rutênio periféricos por água, serão abordados em detalhe a seguir. Esta pode ser eletroquimicamente oxidada gerando a espécie $^{IV}\text{Ru}=\text{O}$, que é responsável pela eletrocatalise dos substratos.^[175] Na Figura VII.16, percebe-se que diferentemente dos M(3-TRPyP), as M(3-TRAPyP) apresentam dois pares de ondas na faixa de 0,0 a 1,1 V. Realizando-se uma varredura no sentido anódico a partir de 0,0 V, tanto em solução como no eletrodo modificado com um filme supramolecular de Co(3-TRAPyP)/CuTSPc, observa-se um pico anódico em $E_{\text{pa}} = 0,83 \text{ V}$ e outro em $E_{\text{pa}} = 1,0 \text{ V}$ (Figura VII.16A). Em solução de DMF, os mesmos processos aparecem em $E_{\text{pa}} = 0,97 \text{ V}$ e $E_{\text{pa}} = 1,17 \text{ V}$. De modo similar, o filme Mn(3-TRAPyP)/CuTSPc apresentou dois processos em $E_{\text{pa}} = 0,87 \text{ V}$ e em $E_{\text{pa}} = 1,15 \text{ V}$, enquanto em solução os mesmos foram encontrados em $E_{\text{pa}} = 0,94 \text{ V}$ e $E_{\text{pa}} = 1,20 \text{ V}$ (Figura VII.16B). Os processos eletroquímicos que estão ocorrendo são a oxidação dos grupos periféricos $[(\text{bipy})_2^{II}\text{Ru}-\text{OH}_2]$ para $[(\text{bipy})_2^{III}\text{Ru}-\text{OH}]$ e subsequente para $[(\text{bipy})_2^{IV}\text{Ru}=\text{O}]$.^[228]

Estudos envolvendo complexos de rutênio polipiridina contendo um ou dois ligantes aqua têm sido amplamente estudados por T. J. Groves e colaboradores,^[228-232] onde as mais variadas aplicações catalíticas e eletrocatalíticas da espécie ativa $^{IV}\text{Ru}=\text{O}$ foram demonstradas. A presença da piridilporfirina coordenada aos grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$ faz com que os potenciais dos mesmos sejam ligeiramente deslocados, comparados aos do complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)]^{2+}$, cujos potenciais encontram-se em 0,98 e 1,19 V, respectivamente, em solução.^[228] Tal fato é justificado devido ao caráter de fraco doador demonstrado pela M(3-TPyP) nos estudos de voltametria cíclica. Todavia, os potenciais obtidos para o isômero Mn(4-TRAPyP) em solução de DMF foram $E_{\text{pa}} = 1,22$ e $1,40 \text{ V}$, respectivamente, sugerindo que neste caso a metaloporfirina atua como um receptor eletrônico significativamente mais forte. Nos filmes, os mesmos processos foram deslocados para $E_{\text{pa}} = 0,81 \text{ V}$ e $0,98 \text{ V}$, tornando-se inferior aos dos potenciais encontrados

para o isômero *meta* não-planar.^[175] A grande diferença entre os potenciais em solução e nos filmes se deve ao efeito do solvente (água ou DMF).

Figura VII.16: VCs de um ECVs modificados com um filme de (A) Co(3-TRAPyP)/CuTSPc $\Gamma_0 = 0,6 \text{ nmol.cm}^{-2}$ e de (B) Mn(3-TRAPyP)/CuTSPc $\Gamma_0 = 0,4 \text{ nmol.cm}^{-2}$, em solução tampão fosfato 25 mM pH 6,8; na faixa de 0,0 a 1,2 V. Em detalhe: VCs das M(3-TRAPyP) em solução de DMF a diferentes velocidades de varredura.

Os oxo-complexos de rutênio(IV) foram explorados como catalisadores para a oxidação de álcoois a aldeídos e cetonas, além de várias outras espécies orgânicas e inorgânicas. Conseqüentemente, esses filmes possivelmente devem apresentar maior atividade eletrocatalítica para a oxidação de nitrito que os nanomateriais anteriormente descritos. Os resultados obtidos para os filmes supramoleculares de M(3-TRAPyP)/CuTSPc (B,D) e comparados com aqueles de M(3-TRPyP)/CuTSPc (A,C), são mostrados na Figura VII.17. Observa-se que naqueles contendo o ligante cloreto ligado ao rutênio, somente há uma intensificação do pico anódico em 1,0 V referente à formação dos complexos de Ru(III) periféricos, tanto para o Mn(3-TRPyP) (A) como Co(3-TRPyP) (C) na presença de nitrito, como já discutido anteriormente. Nos filmes contendo Mn(3-TRAPyP) (B) e Co(3-TRAPyP) (D), percebe-se que há um aumento significativo de corrente após o primeiro pico de oxidação, atingindo o máximo no segundo. Isso sugere

que possivelmente a espécie $^{IV}\text{Ru}=\text{O}$ eletroquimicamente gerada tenha uma alta atividade eletrocatalítica.

Figura VII.17: VCs de eletrodos de carbono vítreo modificados com filmes de (A) Mn(3-TRPyP)/CuTSPc, (B) Mn(3-TRAPyP)/CuTSPc, (C) Co(3-TRPyP)/CuTSPc e (D) Co(3-TRAPyP)/CuTSPc; $0,5 < \Gamma < 1,0 \text{ nmol.cm}^{-2}$ na presença de concentrações crescentes de nitrito, tampão fosfato 25 mM pH 6,8, na faixa de 0,0 a 1,2 V, $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$. Em detalhe: i_{pa} vs. concentração de nitrito.

Neste caso, o mecanismo da reação de oxidação eletrocatalítica mediado pelos filmes dos nanomateriais porfirínicos supramoleculares deve ser diferente. Aqueles contendo M(TRPyP)/CuTSPc é bem estabelecido e acontece por um mecanismo de esfera externa, onde as espécies ativas são os complexos de Ru^{3+} eletroquimicamente formados, seguido pela formação do íon nitrônio, que reage com uma molécula de água. No caso dos filmes M(TRAPyP)/CuTSPc, devido a formação de $^{IV}\text{Ru}=\text{O}$, possivelmente a etapa determinante deve envolver a interação direta do substrato com o oxigênio do oxo-complexo de alta valência, seguido pela transferência de dois elétrons e do átomo de oxigênio, regenerando o complexo de Ru^{2+} coordenado a uma molécula de água. Logo, o mecanismo

deve ser de esfera interna. Ambas as reações globais são mostradas abaixo nas equações VII.9 e VII.10:

Apesar da maior atividade eletrocatalítica dos filmes de M(TRAPyP)/CuTSPc, existe um fator desfavorável em relação a esses materiais. Dada a presença de alta carga intramolecular nesses compostos (9+), são mais solvatados e acabam sendo removidos mais facilmente do eletrodo. Isso acontece mesmo no nanomaterial eletrostaticamente montado. Uma alternativa para contornar esse problema é por meio da adição de finos filmes poliméricos sobre o filme supramolecular. Por exemplo, de derivados de celulose, como acetato de celulose, ou nafion. Neste caso, os filmes poliméricos atuam como barreiras físicas que dificultariam a lixiviação do material, estabilizando os eletrodos modificados e possibilitando aplicações como para sensores de substratos de grande interesse como glicose e metanol. Testes preliminares indicaram que esses materiais são capazes de oxidar metanol. Além disso, outras substâncias também poderiam ser detectadas, como derivados fenólicos, aromáticos de um modo geral, aminas e fosfinas, além de pesticidas e fungicidas de interesse ambiental.

VII.e: Filmes de Fe(TRPyP)

Os derivados de Fe(3-TRPyP) também formam excelentes filmes supramoleculares. Os VCs de um ECV modificado com Fe(3-TRPyP)/CuTSPC são mostrados na Figura VII.18, onde se pode verificar um par de ondas reversíveis em $E_{1/2} = 0,95$ V devido ao processo de oxidação Ru(II/III). O pico irreversível que aparece em todos os VCs na faixa de 0,5 a 0,75 V é por causa da reoxidação de algum produto gerado na redução e, que possivelmente está adsorvido na superfície do eletrodo. O mesmo aparece nos voltamogramas dos ECVs modificados com os demais nanomateriais porfirínicos, quando se faz varreduras na faixa de -0,9 a 1,2 V. Quando a varredura é restrita a faixa de 0,0 a 1,2 V o mesmo não aparece, como pode ser visto na Figura VII.1 e VII.12.

Esses filmes apresentaram respostas diferenciadas na presença de nitrito e sulfito, como mostrado na Figura VII.18. Em pH 4,7, o comportamento eletrocatalítico foi similar aos dos nanomateriais obtidos com as demais metaloporfirinas apresentando tanto a resposta oxidativa quanto redutiva, como mostrado na Figura VII.18C-D. A primeira se inicia em 0,87 V e atinge o máximo de corrente em 0,99 V, enquanto a segunda ocorre a partir de -0,6 V e apresenta o pico de corrente em -0,81 V. O perfil voltamétrico encontrado é típico de um processo de transferência eletrônica rápida, onde os pares redox Ru(II/III) e Fe(II)P^{0/-1} devem ser os mediadores dos processos de oxidação e redução, respectivamente. Entretanto, para o sulfito em pH 4,7 nota-se que a diferença entre os picos anódico e catódico do processo Ru(III/II) é ~250 mV. Essa característica somente é obtida quando se montam os filmes com uma solução aquosa de CuTSPc preparada há alguns dias. Caso esta seja preparada pouco tempo antes da formação dos filmes, o comportamento é similar àquele observado para a oxidação do nitrito mostrado na Figura VII.18C. Tal comportamento pode ser atribuído ao fato da solução de ftalocianina de cobre tetrassulfonada armazenada por um longo período de tempo estar na forma agregada (empilhamento π).^[233] Dessa forma, quando o filme é eletrostaticamente montado, a camada aniônica torna-se mais espessa e conseqüentemente, a estrutura e o empacotamento do filme são alterados, diminuindo a condutividade do filme. Esta maior resistência provoca um deslocamento do processo Ru(II/III) para potenciais mais positivos. Além disso, a onda de oxidação é mais intensa que a de redução sugerindo uma possível contribuição de reações de oxidação das ftalocianinas de cobre tetrassulfonadas. Assim, a transferência de elétrons através do filme pode se tornar a etapa limitante dos processos eletrocatalíticos, como demonstrado pela menor eficiência do processo de redução eletrocatalítica do sulfito, como mostrado na Figura VII.18F.

Contudo, o comportamento dos eletrodos modificados com filmes de Fe(3-TRPyP)/CuTSPC contrasta com os demais porque foi o único a apresentar uma intensa onda eletrocatalítica de redução de nitrito, em pH 6,8 (Figura VII.18A). Além disso, foi observado o comportamento esperado para a onda eletrocatalítica de oxidação do nitrito em função do pH, ou seja, um deslocamento para potenciais menos positivos com o aumento do pH de 4,7 para 6,8. Assim, em pH 6,8, a oxidação é rápida e começa em ~0,7 V atingindo o pico de corrente em 0,93 V, enquanto que em pH 4,7 esse processo foi

deslocado anodicamente em cerca de 60 mV. Por outro lado, a redução eletrocatalítica tem seu início em $-0,4$ V e chega ao máximo em $-0,86$ V.

A reação eletrocatalítica de oxidação do sulfito em pH 4,7 e 6,8 seguiram o mesmo padrão descrito anteriormente, exceto no caso do eletrodo preparado com CuTSPc preparada há alguns dias (solução envelhecida), que apresentou um comportamento indicando uma alta resistência, como mostrado na figura VII.18. É interessante notar que apesar da elevada atividade demonstrada para as reações de oxidação e redução de nitrito, a resposta para redução eletrocatalítica de sulfito em pH 4,7 foi muito menor que para os nanomateriais anteriormente descritos. Pode-se perceber que existe apenas uma pequena intensificação de corrente de $-0,5$ a $-0,8$ V.

As respostas amperométricas oxidativas obtidas em diferentes concentrações de nitrito e sulfito variam linearmente, como mostrado em detalhe na Figura VII.18. Analisando-se as eficiências catalíticas para redução do nitrito nos dois pHs, nota-se que a diferença é pequena, sendo menor que 8%. No caso da oxidação, essa diferença diminui para 5%, mostrando que os filmes de Fe(3-TRPyP)/CuTSPc são tão ativos em pH 6,8 quanto em pH 4,7, em contraste com os demais nanomateriais. Foi observado um comportamento similar no caso do sulfito.

Figura VII.18: VCs de ECV modificados com filmes de Fe(3-TRPyP)/CuTSPc em (A-B) tampão fosfato 25 mM pH 6.8 e (C-D) tampão acetato 25 mM pH 4.7, na presença de concentrações crescentes de (A,C) nitrito e (B,D) de sulfito; $0,5 < \Gamma < 1,5 \text{ nmol.cm}^{-2}$ nmol.cm^{-2} , $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$. Em detalhe: intensidade de corrente de pico vs. concentração do substrato.

A Figura VII.19 mostra os VCs obtidos com ECV modificados com filmes Fe(3-TRPyP)/CuTSPc quando alíquotas sucessivas de nitrito e sulfito foram adicionados à solução eletrolítica, em pH 6,8. Observou-se que a resposta de oxidação do nitrito ocorre em 0,97 V (linhas pontilhadas) não interfere naquela do sulfito em 0,86 V (—). As intensidades de pico anódico em 0,86 e 1,0 V foram linearmente dependentes da concentração de sulfito e nitrito, respectivamente, como mostrado no detalhe da Figura VII.19. Contudo, o fato inusitado observado foi a ausência da intensa onda de redução eletrocatalítica que deveria ser observada para o nitrito em torno de -0,8 V (Figura VII.18A). Neste caso, o padrão observado foi similar ao daquele da Figura VII.18B obtido

para o sulfito. A hipótese mais plausível para esse comportamento é que o sulfito esteja coordenando fortemente às posições axiais da ferro(II)porfirina, impedindo a coordenação do nitrito e sua conseqüente ativação. Por outro lado, a ferro(III)porfirina deve estar coordenada ao nitrito catalisando sua oxidação, como demonstrado pelo comportamento diferenciado dos nanomateriais obtidos com esse derivado metalado de porfirina. Entretanto, investigações mais detalhadas precisam ser realizadas para confirmar essas hipóteses.

Figura VII.19: VCs de ECV modificados com filme de Fe(3-TRPyP)/CuTSPc $\Gamma = 1,6 \text{ nmol.cm}^{-2}$ obtidos durante adição sucessivas de alíquotas de nitrito (...) e de sulfito(—), em tampão fosfato 25 mM pH 6,8, na faixa de $-0,90$ a $1,10 \text{ V}$, $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$. Em detalhe: relação linear da intensidade de corrente de pico vs. concentração dos substratos.

Os produtos da oxidação eletrocatalítica do sulfito e do nitrito são com certeza sulfato e nitrato, respectivamente. Porém, diversos produtos de redução são possíveis, como pode ser observado nas equações VII.4, 5, 7 e 8. Um modo simples de se avaliar quais são os produtos gerados é comparando-se a eficiência eletrocatalítica i_{pcat}/i_p , onde i_{pcat} e i_p são a corrente de pico na presença e ausência do substrato, para os processos de oxidação e redução. Essa estratégia é adequada no caso de processos de transferência eletrônica rápida.^[234-237] Os resultados obtidos a partir dos VCs da Figura VII.13 são mostrados na Figura VII.20, onde foram plotados a razão entre a corrente de pico catalítico após cada

adição do substrato, pela corrente inicial na ausência do analito (Figura VII.20, esquerda), tanto para a reação de redução ($\square$) quanto de oxidação ($\circ$). A razão entre esses valores de i_{pcat}/i_p são as razões entre o número de elétrons transferidos ($\blacklozenge$) na reação de redução e oxidação mediadas pelo nanomaterial porfirínico (Figura VII.20, direita), em função da concentração do substrato. Portanto, pode-se observar que no caso do nitrito, essa razão é aproximadamente igual a 1,5. Como na sua oxidação a nitrato estão envolvidos 2 elétrons, pode-se inferir que 3 elétrons são transferidos na redução. Logo, o provável produto é o nitrogênio. No caso do sulfito, a razão é igual a aproximadamente 3. Logo, como a sua oxidação a sulfato também envolve 2 elétrons, o produto gerado deve ser HS^- após transferência de 6 elétrons.

Na Figura VII.21 é mostrado a eficiência eletrocatalítica para o filme Fe(3-TRPyP)/CuTSPc para nitrito em pH 4,7 (A) e 6,8 (B). Note que a razão das eficiências eletrocatalíticas para redução e oxidação são iguais a 1,6 e 1,5, em tampão acetato pH 4,7 e tampão fosfato pH 6,8, respectivamente. Esse resultado sugere que em ambos os pHs o nitrito deve estar sendo reduzido a nitrogênio.

Figura VII.20: Esquerda: Razão entre as intensidades de corrente eletrocatalítica e corrente inicial vs. concentração de (A) nitrito e (B) sulfito em tampão acetato 25 mM de pH 4,7, KNO_3 0,5 mM, para a eletrocatalise de ($\square$) redução e ($\circ$) oxidação do filme Fe(3-TRPyP)/CuTSPc. Direita: ($\blacklozenge$) Razão entre as curvas $[i_{pccat}/i]_{red} / [i_{pacat}/i]_{ox}$.

Figura VII.21: Esquerda: Razão entre as intensidades de corrente eletrocatalítica e corrente inicial vs. concentração de nitrito (A) em tampão acetato de pH 4,7 e (B) em tampão fosfato de pH 6,8, para a eletrocatalise de (□) redução e (○) oxidação do filme Fe(3-TRPyP)/CuTSPc. Direita: (♦) razão entre as curvas $[i_{pccat} / i]_{red} / [i_{pacat} / i]_{ox}$.

VIII – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Nessa tese foram sintetizadas novas metaloporfirinas supermoleculares não-planares através da reação de μ -*meso*-tetra(3-piridil)metaloporfirinas com complexos de rutênio do tipo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{X}_2]$, onde $\text{X} = \text{Cl}^-$ ou OH_2 . As principais características, tais como estruturais, espectroscópicas, eletroquímicas, catalíticas e eletrocatalíticas foram comparadas com aquelas das espécies planares correspondentes, derivadas de μ -*meso*-tetra(4-piridil)metaloporfirinas. A caracterização foi realizada por espectroscopia eletrônica, espectrometria de massas, voltametria cíclica e espectroeletroquímica. Outras técnicas como termogravimetria, infravermelho, Raman, análise elementar, espectroscopia de ressonância magnética de prótons e carbono-13, também foram utilizadas, porém não foram descritas. Também foi realizada uma minuciosa investigação das propriedades eletrocatalíticas dos nanomateriais eletrostaticamente montados camada por camada com CuTSPc.

No estado gasoso as metaloporfirinas supermoleculares tendem a se associar com um ou dois ânions do contra-íon para diminuir a repulsão eletrostática intramolecular, ou quebrar a ligação $\text{Ru}-\text{N}(\text{pyP})$ perdendo unidades $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$. Além disso, moléculas de solventes podem se coordenar às posições axiais das metaloporfirinas, ou sofrer reações redox. Verificou-se que os derivados $\text{M}(4\text{-TRPyP})$ apresentam uma tendência à fragmentação ligeiramente menor que os $\text{M}(3\text{-TRPyP})$, atribuído à maior deslocalização de carga sobre o sistema causado pelo maior acoplamento eletrônico.

Em solução, observou-se espectroscopicamente que os isômeros $\text{M}(3\text{-TRPyP})$ tendem a apresentar as bandas das metaloporfirinas mais finas e com absorvidades molares maiores, devido à menor comunicação eletrônica entre as subunidades. Porém, mesmo essa pequena interação foi suficiente para se observar fenômenos de transferência de energia em vidro de etanol, a 77K. As $\text{M}(\text{TRPyP})$ apresentam um LUMO centrado exclusivamente no anel porfirínico, enquanto o HOMO está localizado exclusivamente nos complexos de rutênio, no caso das $\text{M}(3\text{-TRPyP})$ s. Já nos $\text{M}(4\text{-TRPyP})$ s o anel porfirínico contribui com cerca de ~25% no HOMO.

Os potenciais dos processos centrados nos complexos periféricos não são alterados drasticamente quando comparados aos $\text{M}(4\text{-TRPyP})$. A maior diferença ocorre para a base

livre, onde se percebe que o anel 3-TPyP comporta-se como um fraco doador, enquanto o 4-TPyP tem seu comportamento mudado de um fraco receptor para um doador relativamente forte, devido a efeitos de conjugação π e conseqüente interação eletrônica maior com os complexos periféricos. Todas as informações obtidas por voltametria cíclica foram confirmadas por experimentos de espectroeletrólise.

As propriedades eletrocatalíticas dos nanomateriais porfirínicos supramoleculares para oxidação e redução de nitrito e sulfito também foram exploradas nesta tese. As melhores características para aplicações em sensores amperométricos foram observadas para os eletrodos modificados com filmes eletrostaticamente montados, camada por camada, com ftalocianina de cobre tetrassulfonada. Diferentemente do caso dos nanomateriais porfirínicos anteriormente estudados, uma atividade catalítica para redução daqueles substratos foi observada em torno de $-0,8$ V. Contudo, a eficiência do processo é bastante influenciada pelo íon metálico das metaloporfirinas supermoleculares, sendo $2\text{H}^+ \sim \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} \sim \text{Co}^{3+} \sim \text{Mn}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$. Entretanto, podem-se gerar espécies eletrocataliticamente mais ativas contendo IVRu=O , substituindo-se o Cl^- coordenados aos complexos de rutênio periféricos por H_2O . Nesse caso, inclusive o mecanismo de transferência eletrônica foi alterado de um mecanismo de esfera externa para um de esfera interna, provavelmente envolvendo a transferência concertada de elétrons e de um átomo de oxigênio. Além disso, a variação do pH do meio de 6,8 para 4,7, em geral, provocou um deslocamento significativo do pico de oxidação do sulfito, enquanto a de nitrito se manteve mais ou menos constante em 1,0. A única exceção foi observada nos filmes de Fe(3-TRPyP)/CuTSPc. E, é de fundamental importância se gerar espécies com caráter de M(I)porfirina, pois essas atuam como os mediadores redox na redução desses substratos. Essa característica pode ser usada para analisar simultaneamente ambos os analitos em pH 6,8.

De um modo geral, a condutividade do filme é baixa em potenciais afastados dos potenciais redox dos constituintes dos nanomateriais porfirínicos, levando a um comportamento i-V similar ao de um diodo retificador nos filmes de M(TRPyP) e M(TRPyP)/CuTSPc.^[226] Tal fato foi comprovado pela adição de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ à solução, levando ao aparecimento de um pico relativamente fino e intenso em torno de 0,9 V, coincidente com o início da onda anódica referente ao processo Ru(II/III). Nenhuma onda

foi observada no potencial formal do ferrocianeto em solução (0,36 V). Logo, o íon em solução não consegue difundir até a superfície do eletrodo. Conseqüentemente, o processo eletroquímico deve ser mediado pelo filme, o qual age como uma porta de condução e permite um fluxo eletrônico unidimensional da solução ao eletrodo.

Esses filmes também são eletrocataliticamente ativos para reações de oxidação de outros substratos de interesse biológico, como NADH, dopamina e ácido ascórbico. Testes com filmes contendo M(TRAPyP)/CuTSPc também apresentam resposta eletrocatalítica oxidativa para álcoois. Porém, é necessário depositar um filme de polímeros como o nafion ou o acetato de celulose, a fim de estabilizar o material sobre o eletrodo. Assim, esses novos nanomateriais devem ser úteis na construção de novas interfaces seletivas para sensores ou detectores amperométricos de diversos analitos. Outros fatores favoráveis ao uso desses materiais devem-se a grande estabilidade e facilidade de preparação dos mesmos, uma vez que apresentam uma alta reprodutibilidade, sensibilidade e estabilidade. A sensibilidade dos eletrodos modificados pode ser variada por meio da modulação da espessura da camada do material depositado, na faixa de concentração de *nano/micromolar* até *milimolar*. Além disso, a preparação desses materiais requer pouca infra-estrutura.

IX – CURRICULUM VITAE

1. Dados Pessoais:

Nome: Ildemar Mayer
Data de Nascimento: 09/04/1980
Naturalidade: Alecrim – RS.

2. Formação:

Educação Básica: E.E. 1º e 2º Graus João de Castilhos – Salvador das Missões – RS.
Colégio Nossa Senhora da Conceição – Passo Fundo – RS.
Educação Superior: Licenciado em Química pela Universidade Federal de Santa Maria – UFSM – RS.

3. Trabalhos em Congressos:

25 trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais desde 2002.

4. Monitoria:

Química de Coordenação – IQ/USP – 2º/2002.
Química Geral e Inorgânica – IQ/USP – 1º/2003.
Química Inorgânica – IQ/USP – 2º/2003.
Química Geral – IQ/USP – 1º/2004.

5. Publicações:

Mayer, I.; Formiga, A.L.B.; Engelmann, F.M.; Winnischofer, H.W.; Oliveira, P.V.; Tomazela, D.M.; Eberlin, M.N.; Toma, H.E.; Araki, K. *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 2629-2642.

Mayer, I.; Eberlin, M.N.; Tomazela, D.M.; Toma, H.E.; Araki, K. *In Special Joint Issue: J. Braz. Chem. Soc. and Rev. Soc. Quim. Mex.* 16 (2005) 418-425.

Tomazela, D.M.; Gozzo, F.C.; Mayer, I.; Engelmann, F.M.; Araki, K.; Toma, H.E.; Eberlin, M.N. *J. Mass Spectrom.* 39 (2004) 1161-1167.

Engelmann, F.M. Mayer, I.; Araki, K.; Toma, H.E.; Baptista, M.S.; Maeda, H.; Osuka, A.; Furuta, H. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 163 (2004) 403-411.

Araki, K.; Winnischofer, H.; Viana, H.E.B.; Toyama, M.M.; Engelmann, F.M.; Mayer, I.; Formiga, A.L.B.; Toma, H.E. *J. Electroanal. Chem.* 562 (2004) 145-152.

Araki, K.; Engelmann, F.M. Mayer, I.; Toma, H.E.; Baptista, M.S.; Maeda, H.; Osuka, A.; Furuta, H. *Chem. Lett.* 32 (2003) 244-245.

X – BIBLIOGRAFIA

- 1) Motoyama, S. *História da Química - Perspectiva Científica* São Paulo, (1974).
- 2) Pedersen, C. J. *Science* 241 (1988) 536.
- 3) Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*; VCH: Weinheim - Germany, (1995).
- 4) Lehn, J. M. *J. Inclusion Phenom.* 6 (1988) 351.
- 5) Lehn, J. M. *Science* 227 (1985) 849.
- 6) Balzani, V.; Venturi, M.; Credi, A. *Molecular Devices and Machines - A Journey into the Nanoworld*; Wiley-VCH: Wienheim - Germany, (2003).
- 7) Shimizu, Y.; Ishikawa, A.; Kusabayashi, S.; Miya, M.; Nagata, A. *Chem. Comm.* (1993) 656.
- 8) Chen, Z. M.; Xia, Z.; Wu, Y. Q. *Progress Chem.* 16 (2004) 820.
- 9) Calvete, M.; Yang, G. Y.; Hanack, M. *Synth. Metals* 141 (2004) 231.
- 10) Imahori, H.; Fukuzumi, S. *Adv. Mater.* 13 (2001) 1197.
- 11) Shimizu, Y.; Higashiyama, T.; Fuchita, T. *Thin Solid Films* 331 (1998) 279.
- 12) Reimers, J. R.; Lu, T. X.; Crossley, M. J.; Hush, N. S. *Chem Phys. Lett.* 256 (1996) 353.
- 13) Cram, D. J. *Nobel Lecture - The Design of Molecular Hosts, Guests and Their Complexes* (1987).
- 14) Lehn, J. M. *Nobel Lecture - Supramolecular Chemistry: Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules and Molecular Devices* (1987).
- 15) Pedersen, C. J. *Nobel Lecture - The Discovery of Crown Ethers* (1987).
- 16) Milgrom, L. R. *The Colours of Life: An introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds*; Oxford University Press:, (1997).
- 17) Stone, A.; Fleischer, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 2735.
- 18) Hambrigh, P.; Fleischer, E. B. *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1757.
- 19) Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138.
- 20) Kalyanasundaram, K. *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*; Academic Press: London, (1992).
- 21) Chmielewski, P. J.; Latosgrazynski, L.; Rachlewicz, K.; Glowiak, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 33 (1994) 779.
- 22) Furuta, H.; Asano, T.; Ogawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 767.
- 23) Araki, K.; Winnischofer, H.; Toma, H. E.; Maeda, H.; Osuka, A.; Furuta, H. *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2020.

- 24) Araki, K.; Engelmann, F. M.; Mayer, I.; Toma, H. E.; Baptista, M. S.; Maeda, H.; Osuka, A.; Furuta, H. Chem. Lett. 32 (2003) 244.
- 25) Engelmann, F. M.; Mayer, I.; Araki, K.; Toma, H. E.; Baptista, M. S.; Maeda, H.; Osuka, A.; Furuta, H. J. Photochem. Photobiol. A-Chem. 163 (2004) 403.
- 26) Araki, K.; Toma, H. E. J. Photochem. Photobiol. A-Chem. 83 (1994) 245.
- 27) Araki, K.; Silva, C. A.; Toma, H. E.; Catalani, L. H.; Medeiros, M. H. G.; Di Mascio, P. J. Inorg. Biochem. 78 (2000) 269.
- 28) Araki, K.; Toma, H. E. J. Coord. Chem. 30 (1993) 9.
- 29) Meunier, B.; Bernadou, J. Top. Catal. 21 (2002) 47.
- 30) Meunier, B.; Visser, S. P.; Shaik, S. Chem. Rev. 104 (2004) 3947.
- 31) Meunier, B. Chem. Rev. 92 (1992) 1411.
- 32) Groves, J. T.; Lee, J.; Marla, S. S. J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 6269.
- 33) Groves, T. J.; Stern, M. K. J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 8628.
- 34) Gunter, M. J.; Turner, P. Coord. Chem. Rev. 108 (1991) 115.
- 35) Groves, J. T.; Crowley, S. J.; Shalyaev, K. V. Chirality 10 (1998) 106.
- 36) Dovidauskas, S.; Toma, H. E.; Araki, K.; Sacco, H. C.; Iamamoto, Y. Inorg. Chim. Acta 305 (2000) 206.
- 37) Dovidauskas, S. Tese de Doutorado USP (2001) São Paulo.
- 38) Batinic-Haberle, I.; Benov, L.; Spasojevic, I.; Fridovich, I. J. Biol. Chem. 273 (1998) 24521.
- 39) Lee, J.; Hunt, J. A.; Groves, T. J. J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 6053.
- 40) Murakami, Y.; Kikuchi, J.; Hisaeda, Y.; Hayashida, O. Chem. Rev. 96 (1996) 721.
- 41) Collman, J. P.; Boulatov, R.; Sunnderland, C. J.; L, F. Chem. Rev. 104 (2004) 561.
- 42) Fischer, H. Nobel Lecture - On Haemin and the relationship between haemin and chlorophyll (1930).
- 43) Voet, D.; Voet, J. G.; Pratt, C. W. Fundamentals of Biochemistry; John Wiley & Sons., (1999).
- 44) Lexa, D.; Saveant, J. M. Acc. Chem. Res. 16 (1983) 235.
- 45) Ngandu, L.; Robin, D.; El Kasmi, A.; Lexa, D. Inorg. Chim. Acta 292 (1999) 204.
- 46) Bagatin, I. A.; Toma, H. E. New J. Chem. 24 (2000) 841.
- 47) Legnani, C.; Reyes, R.; Cremona, M.; Bagatin, I. A.; Toma, H. E. Applied Phys. Lett. 85 (2004) 10.
- 48) Seneque, O.; Campion, M.; Douziech, N.; Giorgi, M.; Riviere, E.; Journaux, Y.; Le Mest, Y.; Reinaud, O. Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 2007.
- 49) Sarkar, B.; Mukhopadhyay, P.; Bharadwaj, P. K. Coord. Chem. Rev. 236 (2003) 1.

- 50) Mukhopadhyay, P.; Bharadwaj, P. K.; Krishnan, A.; Das, P. K. *J. Organom. Chem.* **689** (2004) 4877.
- 51) Huang, F. H.; Zhou, L.; Jones, J. W.; Gibson, H. W.; Ashraf-Khorassani, M. *Chem. Comm.* (2004) 2670.
- 52) Garcia, C.; Humiliere, D.; Riva, N.; Collet, A.; Dutasta, J. P. *Org. Biomol. Chem.* **1** (2003) 2207.
- 53) Brotin, T.; Dutasta, J. P. *Eur. J. Org. Chem.* (2003) 973.
- 54) Dykes, G. M.; Smith, D. K. *Tetrahedron* **59** (2003) 3999.
- 55) Gorbunova, Y. G.; Lapkina, L. A.; Tsivadze, A. Y. *J. Coord. Chem.* **56** (2003) 1223.
- 56) Williams, A. R.; Northrop, B. H.; Houk, K. N.; Stoddart, L. F.; Williams, D. J. *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 5406.
- 57) Toma, S. H.; Uemi, M.; Nikolaou, S.; Tomazela, D. M.; Eberlin, M. N.; Toma, H. E. *Inorg. Chem.* **43** (2004) 3521.
- 58) Onagi, H.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Easton, C. L.; Edwards, A. L.; Lincoln, S. F.; Rae, A. D. *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 5971.
- 59) Carofiglio, T.; Fornasier, R.; Lucchini, V.; Simonato, L.; Tonellato, U. *J. Org. Chem.* **65** (2000) 9013.
- 60) Mohry, A.; Schwierz, H.; Vogtle, F. *Synthesis-Stuttgart* (1999) 1753.
- 61) Gunter, M. *Eur. J. Org. Chem.* **8** (2004) 1655.
- 62) Yang, R. H.; Li, K.; Wang, K. M.; Liu, F.; Li, N.; Zhao, F. L. *Anal. Chim. Acta* **469** (2002) 285.
- 63) Gubelmann, M.; Harriman, A.; Lehn, J. M.; Sessler, J. L. *Chem. Comm.* **2** (1988) 77.
- 64) Alessio, E.; Macchi, M.; Heath, S. L.; Marzilli, L. G. *Inorg. Chem.* **36** (1997) 5614.
- 65) Alessio, E.; Ciani, E.; Iengo, E.; Kukushkin, V. Y.; Marzilli, L. G. *Inorg. Chem.* **39** (2000) 1434.
- 66) Kumar, R. K.; Goldberg, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 3027.
- 67) D'Souza, F.; Deviprasad, G. R.; Zandler, M. E.; Hoang, V. T.; Klykov, A.; VanStipdonk, M.; Perera, A.; El-Khouly, M. E.; Fujitsuka, M.; Ito, O. *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 3243.
- 68) Bai, M.; Bao, M.; Ma, C. Q.; Arnold, D. P.; Choi, M. T. M.; Ng, D. K. P.; Jiang, J. Z. *J. Mat. Chem.* **13** (2003) 1333.
- 69) Drain, C. M.; Nifiatis, F.; Vasenko, A.; Batteas, J. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 2344.
- 70) Bhyrappa, P.; Wilson, S. R.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 8492.
- 71) Kosal, M. E.; Suslick, K. S. *S. Solid State Chem.* **152** (2000) 87.
- 72) Zhou, Y. S.; Wang, B.; Zhu, M. Z.; Hou, J. G. *Chem. Phys. Lett.* **403** (2005) 140.

- 73) Gong, X.; Milic, T.; Xu, C.; Batteas, J. D.; Drain, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 14290.
- 74) Segura, J. L.; Martin, N.; Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 31.
- 75) Guldi, D. M. *Chem. Comm.* (2000) 321.
- 76) Segura, J. L.; Martin, N. *Chem. Soc. Rev.* **29** (2000) 13.
- 77) Da Ros, T.; Prato, M. *Chem. Comm.* (1999) 663.
- 78) Eichhorn, D. M.; Yang, S. L.; Jarrell, W.; Baumann, T. F.; Beall, L. S.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M. *Chem. Comm.* (1995) 1703.
- 79) Boyd, P. D. W.; Hodgson, M. C.; Rickard, C. E. F.; Oliver, A. G.; Chaker, L.; Brothers, P. J.; Bolskar, R. D.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 10487.
- 80) Sunn, D.; Tham, F. S.; Reed, C. A.; Boyd, P. D. W. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99** (2002) 5088.
- 81) D'Souza, F.; Deviprasad, G. R.; El-Khouly, M. E.; Fujitsuka, M.; Ito, O. *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 5277.
- 82) D'Souza, F.; Smith, P. M.; Gadde, S.; McCarty, A. L.; Kullman, M. J.; Zandler, M. E.; Ito, M.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 11333.
- 83) Tat, F. T.; Zhou, Z. G.; MacMahon, S.; Song, F. Y.; Rheingold, A. L.; Echegoyen, L.; Schuster, D. I.; Wilson, S. R. *J. Org. Chem.* **69** (2004) 4602.
- 84) Hauke, F.; Swartz, A.; Guldi, D. M.; Hirsch, A. *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 2088.
- 85) Macor, K. A.; Spiro, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5601.
- 86) Araki, K.; Wagner, M. J.; Wrighton, M. S. *Langmuir* **12** (1996) 5393.
- 87) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **26** (1993) 198.
- 88) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 40.
- 89) SteinbergYfrach, G.; Liddell, P. A.; Hung, S. C.; Moore, A. L.; Gust, D.; Moore, T. A. *Nature* **385** (1997) 239.
- 90) Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Guardigli, M.; Juris, A.; Beley, M.; ChodorowskiKimmes, S.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P. *Inorg. Chem.* **35** (1996) 136.
- 91) Schlicke, B.; Belser, P.; De Cola, L.; Sabbioni, E.; Balzani, V. *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 4207.
- 92) Toyama, M. M.; Demets, G. J. F.; Araki, K.; Toma, H. E. *Electrochem. Comm.* **2** (2000) 749.
- 93) da Rocha, J. R. C.; Demets, G. J. F.; Bertotti, M.; Araki, K.; Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* **526** (2002) 69.
- 94) Araki, K.; Toma, H. E. *Electrochim. Acta* **44** (1999) 1577.
- 95) Collman, J. P.; Denisevich, P.; Konai, Y.; Marrocco, M.; Koval, C.; Anson, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6027.
- 96) Durand, R. R.; Anson, F. C. *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) C116.

- 97) Shi, C.; Anson, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 9564.
- 98) Shi, C. N.; Anson, F. C. *Inorg. Chem.* **31** (1992) 5078.
- 99) Iwata, S.; Suzuki, M.; Shirakawa, M.; Tanaka, K. *Supramol. Chem.* **11** (1999) 135.
- 100) Be'langer, S.; Keefe, M. H.; Welch, J. L.; Hupp, T. J. *Coord. Chem. Rev.* **190-192** (1999) 29.
- 101) Mizutani, T.; Ema, T.; Yoshida, T.; Kuroda, Y.; H., O. *Inorg. Chem.* **32** (1993) 2072.
- 102) Schurig, V.; Betschinger, F. *Chem. Rev.* **92** (1992) 873.
- 103) Gladysz, J. A.; Boone, B. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36** (1997) 551.
- 104) Wang, C. Z.; Zhu, Z. A.; Li, Y.; Chen, Y. T.; Wen, X.; Miao, F. M.; Chan, W. L.; Chan, A. S. C. *New J. Chem.* **25** (2001) 801.
- 105) Collman, J. P.; Fu, L. *Acc. Chem. Res.* **32** (1999) 455.
- 106) Kuroda, Y.; Hatakeyama, H.; Inakoshi, N.; Ogoshi, H. *Tetrahedron Lett.* **34** (1993) 8285.
- 107) Kuroda, Y.; Lintuluoto, J. M.; Ogoshi, H. *Tetrahedron Lett.* **35** (1994) 3729.
- 108) Tang, H.; Dolphin, D. *Inorg. Chem.* **35** (1996) 6539.
- 109) Sternberg, E. D.; Dolphin, D.; Bruckner, C. *Tetrahedron* **54** (1998) 4151.
- 110) Jasat, A.; Dolphin, D. *Chem. Rev.* **97** (1997) 2267.
- 111) Kadish, K. M.; Lin, M.; Van Caemelbecke, E.; De Stefano, G.; Medforth, C. J.; Nurco, D. J.; Nelson, N. Y.; Krattinger, B.; Muzzi, C. M.; Jaquinod, L.; Xu, Y.; Shyr, D. C.; Smith, K. M.; Shelnutt, J. A. *Inorg. Chem.* **41** (2002) 6673.
- 112) Ogura, H.; Yatsunyk, L.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Barkigia, R. M.; Renner, M. W.; Melamed, D.; Walker, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 6564.
- 113) Smith, K. M. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **4** (2000) 319.
- 114) RichterAddo, G. B.; Hodge, S. J.; Yi, G. B.; Khan, M. A.; Ma, T.; VanCaemelbecke, E.; Guo, N.; Kadish, K. M. *Inorg. Chem.* **35** (1996) 6530.
- 115) Kadish, K. M.; Shao, J. G.; Ou, Z. P.; Comte, C.; Gros, C. P.; Guillard, R. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **4** (2000) 639.
- 116) Kadish, K. M.; Guo, N.; Van Caemelbecke, E.; Froiio, A.; Paolesse, R.; Monti, D.; Tagliatesta, P.; Boschi, T.; Prodi, L.; Bolletta, F.; Zaccheroni, N. *Inorg. Chem.* **37** (1998) 2358.
- 117) Kadish, K. M.; Bottomley, L. A.; Beroiz, D. *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1124.
- 118) Fukuzumi, S.; Nakanishi, I.; Barbe, J. M.; Guillard, R.; Van Caemelbecke, E.; Guo, N.; Kadish, K. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 964.
- 119) Hammouche, M.; Lexa, D.; Momenteau, M.; Saveant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 8455.
- 120) Hammouche, M.; Lexa, D.; Saveant, J. M.; Momenteau, M. *J. Electroanal. Chem.* **249** (1988) 347.

- 121) Bhugun, I.; Lexa, D.; Saveant, J. M. *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 19981.
- 122) Flamigni, L.; Armaroli, N.; Barigelletti, F.; Balzani, V.; Collin, J. P.; Dalbavie, J. O.; Heitz, V.; Sauvage, J. P. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 5936.
- 123) Collin, J. P.; Dalbavie, J. O.; Heitz, V.; Sauvage, J. P.; Flamigni, L.; Armaroli, N.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Montanari, I. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **133** (1996) 749.
- 124) Hasobe, T.; Kashiwagi, Y.; Absalom, M. A.; Sly, J.; Hosomizu, K.; Crossley, M. J.; Imahori, H.; Kamat, P. V.; Fukuzumi, S. *Adv. Mat.* **16** (2004) 975.
- 125) Hasobe, T.; Kamat, P. V.; Absalom, M. A.; Kashiwagi, Y.; Sly, J.; Crossley, M. J.; Hosomizu, K.; Imahori, H.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 12865.
- 126) Crossley, M. J.; Thordarson, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 1709.
- 127) Nocek, J. M.; Zhou, J. S.; Forest, S.; Priyadarshy, S.; Beratan, D. N.; Onuchic, J. N.; Hoffman, B. M. *Chem. Rev.* **96** (1996) 2459.
- 128) Tse, Y. H.; Goel, A.; Hu, M. G.; Lever, A. B. P.; Leznoff, C. C.; Vanlier, J. E. *Can. J. Chem.* **71** (1993) 742.
- 129) Leznoff, C. C.; Svirskaya, P. I.; Khouw, B.; Cerny, R. L.; Seymour, P.; Lever, A. B. P. *J. Org. Chem.* **56** (1991) 82.
- 130) Alexiou, C.; Lever, A. B. P. *Coord. Chem. Rev.* **216** (2001) 45.
- 131) Policar, C.; Artaud, I.; Mansuy, D. *Inorg. Chem.* **35** (1996) 210.
- 132) Ozette, K.; Battioni, P.; Leduc, P.; Bartoli, J. F.; Mansuy, D. *Inorg. Chim. Acta* **272** (1998) 4.
- 133) Deniaud, D.; Spyroulias, G. A.; Bartoli, J. F.; Battioni, P.; Mansuy, D.; Pinel, C.; Odobel, F.; Bujoli, B. *New J. Chem.* **22** (1998) 901.
- 134) Deniaud, D.; Schollorn, B.; Mansuy, D.; Rouxel, J.; Battioni, P.; Bujoli, B. *Chem. Mat.* **7** (1995) 995.
- 135) Elemans, J.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **7** (2003) 249.
- 136) Coumans, R. G. E.; Elemans, J.; Thordarson, P.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 650.
- 137) Biemans, H. A. M.; Rowan, A. E.; Verhoeven, A.; Vanoppen, P.; Latterini, L.; Foekema, J.; Schenning, A.; Meijer, E. W.; de Schryver, F. C.; Nolte, R. J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 11054.
- 138) Salom-Roig, X. J.; Chambron, J. C.; Goze, C.; Heitz, V.; Sauvage, J. P. *Eur. J. Org. Chem.* (2002) 3276.
- 139) Iengo, E.; Zangrando, E.; Alessio, E.; Chambron, J. C.; Heitz, V.; Flamigni, L.; Sauvage, J. P. *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 5879.
- 140) Flamigni, L.; Dixon, I. M.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P. *Chem. Comm.* (2000) 2479.
- 141) Flamigni, L.; Barigelletti, F.; Armaroli, N.; Ventura, B.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **38** (1999) 661.

- 142) Flamigni, L.; Barigelletti, F.; Armaroli, N.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; Williams, J. A. G. *Chem. Eur. J.* **4** (1998) 1744.
- 143) Imahori, H.; Fukuzumi, S. *Adv. Funct. Mat.* **14** (2004) 525.
- 144) Sessler, J. L.; Seidel, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 5134.
- 145) Yoon, D. H.; Lee, S. B.; Yoo, K. H.; Kim, J.; Lim, J. K.; Aratani, N.; Tsuda, A.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 11062.
- 146) Rosa, I. L. V.; Manso, C.; Serra, O. A.; Iamamoto, Y. *J. Mol. Cat. A-Chem.* **160** (2000) 199.
- 147) Gotardo, M.; Sacco, R. C.; Juvenal, C. S.; Ferreira, A. G.; Tedesco, A. C.; Assis, M. D. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **7** (2003) 399.
- 148) Kim, D.; Osuka, A. *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 8791.
- 149) Araki, K. *Dissertação de Mestrado USP* (1989) São Paulo.
- 150) Toma, H. E.; Araki, K. *Coord. Chem. Rev.* **196** (2000) 307.
- 151) Nogueira, A. F.; Toma, S. H.; Vidotti, M.; Formiga, A. L. B.; de Torresi, S. I. C.; Toma, H. E. *New J. Chem.* **29** (2005) 320.
- 152) Nogueira, A. F.; Formiga, A. L. B.; Winnischofer, H.; Nakamura, M.; Engelmann, F. M.; Araki, K.; Toma, H. E. *Photochem. Photobiol. Sci.* **3** (2004) 56.
- 153) Nogueira, A. F.; Furtado, L. F. O.; Formiga, A. L. B.; Nakamura, M.; Araki, K.; Toma, H. E. *Inorg. Chem.* **43** (2004) 396.
- 154) Araki, K.; Endo, H.; Masuda, G.; Ogawa, T. *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 3331.
- 155) Araki, K.; Endo, H.; Tanaka, H.; Ogawa, T. *Jap. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L634.
- 156) Nunnes, G. S. *Tese de Doutorado IQ - USP* (2005) São Paulo.
- 157) Fleischer, E. B. *Inorg. Chem.* **1** (1962) 493.
- 158) Adler, A. D.; Shergali, W.; Longo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3145.
- 159) Stadler, S. *Tese de Doutorado USP* (1988) São Paulo.
- 160) Gaskell, S. J. *J. Mass Spectrom.* **32** (1997) 677.
- 161) Feen, J. B. *Nobel Lecture - Electrospray wings for molecular elephants* (2002).
- 162) Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. *Science* **246** (1989) 64.
- 163) Fenn, J. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 3871.
- 164) Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. *Mass Spectrom. Rev.* **9** (1990) 37.
- 165) Colton, R.; Dagostino, A.; Traeger, J. C. *Mass Spectrom. Rev.* **14** (1995) 79.
- 166) Colton, R.; Traeger, J. C. *Inorg. Chim. Acta* **201** (1992) 153.
- 167) Raminelli, C.; Precht, M. H. G.; Santos, L. S.; Eberlin, M. N.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **23** (2004) 3990.

- 168) Toma, S. H.; Nikolaou, S.; Tomazela, D. M.; Eberlin, M. N.; Toma, H. E. *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 2253.
- 169) Tomazela, D. M.; Gozzo, F. C.; Mayer, I.; Engelmann, R. M.; Araki, K.; Toma, H. E.; Eberlin, M. N. *J. Mass Spectrom.* 39 (2004) 1161.
- 170) Batinic-Haberle, I.; Stevens, R. D.; Fridovich, I. *J. Porphyr. Phthalocyanines* 4 (2000) 217.
- 171) Mora, J. F.; Van Berkel, G. J.; Enke, C. G.; Cole, R. B.; Martinez-Sanchez, M.; Fenn, J. B. *J. Mass Spectrom.* 35 (2000) 939.
- 172) Boucher, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2725.
- 173) Bettelheim, A.; Ozer, D.; Parash, R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 79 (1983) 1555.
- 174) Mu, X. H.; Schultz, F. A. *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3351.
- 175) Araki, K.; Winnischofer, H.; Viana, H. E. B.; Toyama, M. M.; Engelmann, F. M.; Mayer, I.; Formiga, A. L. B.; Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* 562 (2004) 145.
- 176) Asher, S.; Sauer, K. *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 4115.
- 177) Mayer, I.; Formiga, A. L. B.; Engelmann, F. M.; Winnischofer, H.; Oliveira, P. V.; Tomazela, D. M.; Eberlin, M. N.; Toma, H. E.; Araki, K. *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 2629.
- 178) Kalyanasundaram, K. *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2453.
- 179) Araki, K.; Losco, P.; Engelmann, F. M.; Winnischofer, H.; Toma, H. E. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 142 (2001) 25.
- 180) Engelmann, F. M.; Losco, P.; Winnischofer, H.; Araki, K.; Toma, H. E. *J. Porphyr. Phthalocyanines* 6 (2002) 33.
- 181) Winnischofer, H.; Engelmann, F. M.; Toma, H. E.; Araki, K.; Rechenberg, H. R. *Inorg. Chim. Acta* 338 (2002) 27.
- 182) Rose, N. J.; Drago, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 6138.
- 183) Bhyrappa, P.; Krishnan, V.; Nethaji, M. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 12 (1993) 1901.
- 184) Vogel, G.C.; Beckmann, B. A. *Inorg. Chem.* 15 (1976) 483.
- 185) Dovidauskas, S.; Araki, K.; Toma, H. E. *J. Porphyr. Phthalocyanines* 4 (2000) 727.
- 186) Sawyer, D. T.; Sobkowiak, A.; Roberts Jr., J. L. *Electrochemistry for Chemists*; John Wiley & Sons: New York, (1995).
- 187) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; Second Edition ed.; John Wiley & Sons, (2001).
- 188) Brett, A. M. O.; Brett, C. M. *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*; Livraria Almedina: Coimbra, (1996).
- 189) Durham, B. W., J. L.; Carter, C. L.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 19 (1980) 860.
- 190) Araki, K.; Toma, H. E. *J. Chem. Res. S* (1994) 290.
- 191) Zhneg, G.; Stradiotto, M.; Li, L. *J. Electroanal. Chem.* 453 (1998) 79.

- 192) Thompson, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4106.
- 193) Kuwana, T.; Darlington, R. K.; Leedy, D. W. *Anal. Chem.* 36 (1964) 2023.
- 194) Osa, T.; Kuwana, T. *J. Electroanal. Chem.* 22 (1969) 389.
- 195) Winograd, N.; Blount, H. N.; Kuwana, T. *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 3456.
- 196) Petek, M.; Neal, T. E.; Murray, R. W. *Anal. Chem.* 43 (1971) 1069.
- 197) Bottomley, L. A.; Neely, F. L.; Gorce, J. N. *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1300.
- 198) Cameron, J. H.; Turner, S. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 1941.
- 199) Malinski, T.; Kubaszewski, E.; Bennett, J.; Fish, J.; Niedbala, H.; Wheeler, D. E.; Czuchajowski, L. *J. Mol. Struct.* 270 (1992) 125.
- 200) Mu, X. H.; Kadish, K. M. *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1031.
- 201) Mu, X. H.; Kadish, K. M. *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4720.
- 202) Toma, H. E.; Araki, K. *Curr. Org. Chem.* 6 (2002) 21.
- 203) Araki, K.; Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* 297 (1991) 301.
- 204) Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 135.
- 205) Cox, J. A.; Tess, M. E.; Cummings, T. E. *Rev. Anal. Chem.* 15 (1996) 173.
- 206) Guadalupe, A. R.; Abruna, H. D. *Anal. Chem.* 57 (1985) 142.
- 207) Hodak, J.; Etchenique, R.; Calvo, E. J.; Singhal, K.; Bartlett, P. N. *Langmuir* 13 (1997) 2708.
- 208) Prieto-Simon, B.; Fabregas, E. *Biosens. Bioelectr.* 19 (2004) 1131.
- 209) Li, X. F.; Zhang, S. X.; Sun, C. Q. *J. Electroanal. Chem.* 553 (2003) 139.
- 210) Corbo, D.; Bertotti, M. *Anal. Bioanal. Chem.* 374 (2002) 416.
- 211) Calvo, E. J.; Forzani, E. S.; Otero, M. *Anal. Chem.* 74 (2002) 3281.
- 212) Katrlík, J.; Zalesakova, P. *Bioelectrochem.* 56 (2002) 73.
- 213) Mizutani, F.; Sato, Y.; Hirata, Y.; Sawaguchi, T.; Yabuki, S. *Sensors Actuat. B-Chem.* 65 (2000) 46.
- 214) Mo, J. W.; Ogorevc, B.; Zhang, X. J.; Pihlar, B. *Electroanalysis* 12 (2000) 48.
- 215) Kirstein, D.; Kirstein, L.; Scheller, F.; Borcherting, H.; Ronnenberg, J.; Diekmann, S.; Steinrucke, P. *J. Electroanal. Chem.* 474 (1999) 43.
- 216) Shankaran, D. R.; Narayanan, S. S. *Sensors Actuat. B-Chem.* 55 (1999) 191.
- 217) Casella, I. G.; Guascito, M. R. *Electroanalysis* 9 (1997) 1381.
- 218) Angnes, L.; Azevedo, C. M. N.; Araki, K.; Toma, H. E. *Anal. Chim. Acta* 329 (1996) 91.
- 219) da Rocha, J. R. C.; Angnes, L.; Bertotti, M.; Araki, K.; Toma, H. E. *Anal. Chim. Acta* 452 (2002) 23.

- 220) Araki, K.; Toma, H. E. *Quim. Nova* 25 (2002) 962.
- 221) Araki, K.; Dovidauskas, S.; Winnischofer, H.; Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* 498 (2001) 152.
- 222) Azevedo, C. M. N.; Araki, K.; Angnes, L.; Toma, H. E. *Electroanal.* 10 (1998) 467.
- 223) Azevedo, C. M. N.; Araki, K.; Toma, H. E.; Angnes, L. *Anal. Chim. Acta* 387 (1999) 175.
- 224) Winnischofer, H.; Lima, S. D.; Araki, K.; Toma, H. E. *Anal. Chim. Acta* 480 (2003) 97.
- 225) Harris, J. J.; Bruening, M. L. *Langmuir* 16 (2000) 2006.
- 226) Araki, K.; Angnes, L.; Toma, H. E. *Adv. Mater.* 7 (1995) 554.
- 227) Mayer, I.; Eberlin, M. N.; Tomazela, D. M.; Toma, H. E.; Araki, K. *Special Joint Issue J. Braz. Chem. Soc. and Rev. Soc. Quim. Mex.* 16 (2005) 418.
- 228) Moyer, B. A.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3601.
- 229) Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V. *Inorg. Chem.* 42 (2003) 8140.
- 230) Huynh, M. H. V.; White, P. S.; Meyer, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 4101.
- 231) Lebeau, E. L.; Adeyemi, S. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 37 (1998) 6476.
- 232) Dovletoglou, A.; Adeyemi, S. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 35 (1996) 4120.
- 233) Kuznetsova, N. A.; Gretsova, N. S.; Derkacheva, V. M.; Kaliya, O. L.; Lukyanets, E. A. *J. Porphyr. Phthalocyanines* 7 (2003) 147.
- 234) Chen, S. M.; Chiu, S. W. *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4399.
- 235) Chen, S. M. *J. Electroanal. Chem.* 407 (1996) 123.
- 236) Chen, S. M. *Inorg. Chim. Acta* 244 (1996) 155.
- 237) Berglund, J.; Fronaeus, S.; Elding, L. I. *Inorg. Chem.* 32 (1993) 4527.