UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

INSTITUTO DE QUIMICA

SINTESE E PROPRIEDADES DE NOVAS PORFIRINAS POLIMETALADAS

KOITI ARAKI

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

Departamento de Química Fundamental

Area de Química Inorgânica

São Paulo

1989

Aos

meus Pais e Irmãos,
que não mediram esforços
para que mais este sonho
se concretizasse....

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Henrique Eisi Toma, pela dedicação com que acompanhou minha formação.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra e Yassuko Yamamoto, pela amizade e encaminhamento nos primeiros passos;

Aos Profs. Drs. do Instituto de Química;

A todos os colegas do Instituto de Química, em especial aos da Química Inorgânica, pela amizade, incentivo e constantes debates;

Aos colegas do Departamento de Química de Ribeirão Preto, em especial ao Gian pela amizade e incentivo;

As Indústrias Químicas Eletro Cloro S.A., que gentilmente nos cedeu reagentes;

Ao CNPq, FAPESP E FINEP, pelo suporte financeiro;

E à todos que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação;

meus sinceros

agradecimentos.

INDICE

RESUMO.....	1
SUMMARY.....	2
LISTA DE ABREVIATURAS UTILIZADAS.....	3
 I- INTRODUÇÃO.....	 4
I.1- PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS.....	4
I.2- PORFIRINAS EM SISTEMAS BIOLÓGICOS.....	15
I.2a- HEMOGLOBINA	16
I.2b- CITOCROMOS.....	18
I.2c- CITOCROMO P-450.....	19
I.3- PORFIRINAS EM SISTEMAS FOTOELETROQUÍMICOS.....	21
I.4- CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS METAIS DE TRANSIÇÃO..	22
I.4a- COMPLEXOS DE PENTAAMINRUTENIO.....	24
I.4b- COMPLEXOS DE [Ru(EDTA)].....	27
 II- OBJETIVOS.....	 31
 III- PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	 34
III.1- PURIFICAÇÃO DO NH_4PF_6	34
III.2- SÍNTESE DO 4-TPyP.....	34
III.3- SÍNTESE DO $[\text{Fe}-4\text{-TPyP}(\text{OAc})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	36
III.4- SÍNTESE DO $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$	36
III.5- SÍNTESE DO $[\text{Ru}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	37

III.6- SÍNTESE DE PORFIRINAS POLIMETALADAS.....	38
III.6a- $\{4\text{-TPyP}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\}_3\text{Cl}_9 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	39
a) MÉTODO DO CLOROFORMIO/ACETONA.....	39
b) MÉTODO DO ÁCIDO ACÉTICO.....	40
c) MÉTODO DO HOAc/ACETONA.....	40
d) MÉTODO DO HCl/ÁGUA/ACETONA.....	41
e) OBSERVAÇÕES.....	42
III.6b- $\{\text{Fe-4-TPyP}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\}_4$	44
a) MÉTODO DO HCl/ACETONA.....	44
b) MÉTODO DO HBF_4 /ACETONA.....	45
c) SÍNTESE EM MEIO AQUOSO.....	46
d) METALAÇÃO DO $\{4\text{-TPyP}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\}_3$	47
e) COMENTÁRIOS.....	47
III.6c- $\text{Na}_4\{\text{Fe-4-TPyP}[\text{Ru}(\text{EDTA})]\}_4\text{Cl}\} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	48
IV- INSTRUMENTAÇÃO.....	51
V- ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	53
V.1- PORFIRINAS.....	53
V.2- FERRO PORFIRINAS.....	57
V.3- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]$	57
V.4- $[\text{Ru}(\text{EDTA})\text{L}]$	64
V.5- $\{\text{Fe-4-TPyP}[\text{Ru}(\text{edta})]\}_4$ e $\{4\text{-TPyP}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\}_3$	66
VI- VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	74
VI.1- ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO	
DO $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{DMSO})]$	75

VI.2- ESTUDO DAS PORFIRINAS POLIMETALADAS.....	92
VI.2a- INTRODUÇÃO.....	92
VI.2b- $\text{Na}_4\{\text{Fe}-4\text{-TPyP}[\text{Ru}(\text{EDTA})]_4\text{Cl}\}$	95
VI.2c- $\{4\text{-TPyP}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\}_3\text{Cl}_6$	100
VII- ESPECTROELETROQUIMICA.....	104
VII.1- INTRODUÇÃO.....	104
VII.2- $[\text{Fe}-4\text{-TPyP}(\text{OAc})]$ E	
$\text{Na}_4\{\text{Fe}-4\text{-TPyP}[\text{Ru}(\text{EDTA})]_4\text{Cl}\}$	105
VII.3- $\{4\text{-TPyP}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\}_3\text{Cl}_6$	110
VIII- EXPERIMENTOS EXPLORATÓRIOS DE CATALISE.....	112
IX- CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	115
APÊNDICES.....	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125

SINTESE E PROPRIEDADES DE NOVAS PORFIRINAS POLIMETALADAS

Koiti Araki (Sumário da Dissertação de Mestrado)

Metaloporfirinas que incorporam complexos ligados ao anel macrocíclico podem apresentar efeitos supramoleculares, mimetizando, por exemplo, sistemas fotossintéticos, em relação à capacidade de promover transferência eletrônica intramolecular fotoinduzida, e a enzima citocromo-c oxidase, em seu papel de catalisador multieletrônico na redução do oxigênio molecular. Em vista desta potencialidade, demos início ao estudo de uma nova série de porfirinas polinucleares derivadas da meso-tetra(4-piridil)porfina, [4-TPyP], por meio da complexação dos resíduos de piridina com íons pentaaminrutênio ou etilenodiaminatetraacetato(rutenato).

Porfirinas com três íons pentaaminrutênio e quatro íons Ru(edta) ligados às piridinas foram isolados e caracterizados, por meio de técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. O espectro eletrônico dos complexos apresenta as bandas Soret, α e β características, na região do visível. Nas espécies reduzidas foi observada uma nova banda, consistente com a transição de transferência de carga $Ru^{II} \rightarrow py$, na faixa de 440-470 nm. Os estudos por meio de voltametria cíclica proporcionaram evidências diretas da ligação dos complexos de rutênio às piridinas. As ondas reversíveis observadas estão deslocadas anodicamente com relação ao potencial redox do aquo complexo. Foi estudado, também, o comportamento eletroquímico das porfirinas polimetaladas na presença de dimetilsulfóxido, o qual é um sequestrante de íons $[Ru(edta)(H_2O)]$.

Na presença de oxigênio molecular, foi observada uma intensa onda catalítica no voltamograma cíclico da ferro porfirina polimetalada, sendo a mesma quase coincidente com o potencial de redução do íon ferro. O comportamento eletroquímico é consistente com a redução do dioxigênio à água. Esta reação é auxiliada pelos quatro complexos de rutênio periféricos, os quais agem como fonte de elétrons, melhorando a eficiência catalítica por meio de interações supramoleculares.

Synthesis and Properties of New Polymetallated Porphyrins.

Koiti Araki (Dissertation Abstracts)

Metalloporphyrins containing peripheral metal complexes attached to the macrocyclic ring can exhibit an interesting supramolecular chemistry, modeling, for instance, photosynthetic systems in their ability to undergo intramolecular photocatalyzed electron transfer; and cytochrome-c oxidase, by acting as multielectron redox catalysts in the reduction of molecular oxygen. In view of its relevance, we have investigated a new series of polynuclear porphyrins derived from meso-tetra(4-pyridyl)porphyrin, [4-TPyP], by complexing the pyridine residues with ruthenium-ammines or ruthenium-EDTA ions.

Typical species, containing three pentaammineruthenium (III) or four EDTA-ruthenium(III) ions attached to the porphyrin, were isolated and characterized based on spectroscopic and electrochemical techniques. The electronic spectra exhibited the characteristic Soret, alpha and beta bands in the visible region. In the reduced species a new band, consistent with a Ru(II)-to-pyridine charge transfer transition, was detected in the 440-470 nm region. Cyclic voltammetry measurements provided direct evidence of the attached ruthenium ions, displaying reversible waves, slightly shifted to less cathodic potentials with respect to the non-coordinated species. The electrochemical behaviour was also investigated in the presence of dimethyl sulfoxide, which is a scavenger for $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})$ complex.

In the presence of dioxygen, a strong catalytic wave was observed for the polymetallated iron-porphyrin, almost coinciding with the electrochemical wave for the iron centre. The electrochemical behaviour was consistent with the reduction of dioxygen to water, at the iron-porphyrin centre. The process is assisted by the four ruthenium(II) ions which act as a source of electrons, improving the catalytic efficiency by means of the supramolecular interactions.

ABREVIATURAS UTILIZADAS

4-TPyP	meso-tetra(4-piridil)porfina	
Fe-4-TPyP	ferro-meso-tetra(4-piridil)porfina	
RuA ₅	pentaaminrutênio	
Ru(edta)	(etilenodiaminatetraacetato)rutenato(III)	
RuA	[Ru(H ₂ O)(edta)] ⁻	
RuS	[Ru(dmsO)(edta)] ⁻ isômero ligado pelo enxofre	
RuD	[Ru(dmsO)(edta)] ⁻ isômero ligado pelo oxigênio	
dmsO	dimetilssulfóxido	
NaTFA	trifluoroacetato de sódio	
HOAc	ácido acético	
OAc	ânion acetato	
py	piridina	
pyP	piridina ligada à porfina	-P
adpy	isonicotinamida	-CO(NH ₂)
mepy	4-(metil)piridina	-CH ₃
Clpy	4-(cloro)piridina	-Cl
Hcxpy	4-(carboxi)piridina	-COOH
mspy	4-(metil-éster)piridina	-COO(CH ₃)
acpy	4-(acetil)piridina	-CO(CH ₃)
fmpy	4-(formil)piridina	-CHO
cnpy	4-(ciano)piridina	-CN
tbpy	4-(terc-butil)piridina	-C(CH ₃) ₃
Brpy	4-(bromo)piridina	-Br

I-INTRODUÇÃO

A química dos compostos macrocíclicos sintéticos¹ vem apresentando um grande desenvolvimento nos últimos anos, em virtude do interesse despertado pelas áreas de catálise, bioinorgânica e de energia. Nesse particular as porfirinas e metaloporfirinas tem sido intensamente investigadas por sua relação direta com o grupo prostético natural em inúmeras hemoproteínas, como a hemoglobina e os citocromos.

I.1- PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS

A natureza é a fonte mais rica de porfirinas. Uma das primeiras a ser isolada foi a hemato porfirina, inicialmente conhecida como cruentina, obtida por meio do tratamento do sangue com ácido. Utilizando um método mais ameno, como o método de extração em acetona ácida², obtém-se a nemina e a apohemoglobina. Promovendo-se a demetalação desta, em condições adequadas, é possível se obter protoporfirina IX (fig. 1).

O preparo de porfirinas por vias totalmente sintéticas não é um trabalho muito simples, exigindo um conhecimento aprofundado da química dos pirróis e um processo laborioso de purificação. Rothmund³ foi pioneiro no uso de pirrol e formaldeído para síntese de porfina e mesoporfirinas. A

SUBSTITUÍNTES

	2	3	7	8	12	13	17	18	MESO
PORFIRINA									
COPROPORFIRINA III	M	P	M	P	M	P	P	M	H
UROPORFIRINA III	A	P	A	P	A	P	P	A	H
HEMATOPORFIRINA	M	B	M	B	M	P	P	M	H
PROTOPORFIRINA IX	M	V	M	V	M	P	P	M	H
OCTAETILPORFINA	E	E	E	E	E	E	E	E	H
TETRAFENILPORFINA	H	H	H	H	H	H	H	H	F
TETRAPIRIDILPORFINA	H	H	H	H	H	H	H	H	Py

A = $-\text{CH}_2\text{COOH}$ M = $-\text{CH}_3$ B = $-\text{CHOHCH}_3$ P = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ E = $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ F = $-\text{C}_6\text{H}_5$

H = HIDROGENIO

Py = $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ V = $-\text{CH}=\text{CH}_2$

Fig. 1: Estrutura de algumas porfirinas e porfinas substituídas na posição meso.

reação foi conduzida em condições anaeróbicas, em tubo selado, utilizando metanol como solvente e uma pequena quantidade de piridina. O rendimento foi de 0,021%. Posteriormente⁴⁻⁵, sintetizou mais de 25 porfirinas meso-substituídas por grupos alifáticos e aromáticos. Este método é ainda hoje utilizado, com algumas modificações, para síntese de porfirinas meso-substituídas.

O primeiro a estudar o mecanismo da reação de Rothmund foi Badger⁶. As etapas mostradas abaixo ilustram o modelo que é atualmente aceito para explicar a formação do anel porfirínico (fig. 2).

Fig. 2: Mecanismo da reação de ciclização do anel porfirínico

Nesse mecanismo, um íon carbônio é formado por meio da condensação do aldeído à posição α do pirrol, com concomitante formação de água. Este íon carbônio ataca a posição α de outra molécula de pirrol e, assim sucessivamente até o fechamento do anel. Esta reação pode levar a subprodutos tais como os polipirróis e tetrapirrilcarbinóis, os quais podem estar presentes em vários estados de oxidação: porfirinogênio, clorins, florins e outros tetrapirróis cíclicos reduzidos (fig. 3). Os florins podem sofrer rearranjo levando à formação de clorins ou serem oxidados às porfirinas correspondentes.

PORFIRINA

PORFIRINOGENIO

CLORIN

FLORIN

Fig. 3: estruturas da porfirina, porfirinogênio, clorin e florin.

Adler⁷⁻¹⁴ e colaboradores realizaram vários estudos, por meio dos quais foram determinados uma série de fatores que influenciam no processo de condensação do pirrol com benzaldeído, para formação de meso-tetrafenilporfirina (TPP). Por exemplo:

- a) Água é formada rapidamente como um produto de reação;
- b) Um oxidante é requerido. Este pode ser o oxigênio molecular, presente em quantidade suficiente no ar, de modo que se torna desnecessário a adição de qualquer outro agente oxidante ao meio reacional;
- c) A reação se processa segundo lei de velocidade de ordem zero durante 2 a 75% do tempo de reação;
- d) A reação não é catalisada por superfície;
- e) São formadas no início da reação espécies que possuem absorção máxima em torno de 480 nm. Estes são os intermediários que conduzem à formação da porfirina;
- f) O produto está, invariavelmente, contaminado com clorin;
- g) Não ocorre reação na ausência de ácidos, em condições anaeróbicas;
- h) A velocidade e rendimento, geralmente, decrescem na presença de ions metálicos;
- i) Rendimento de 35 a 40% podem ser obtidos quando o solvente é ácido acético, mas o processo de purificação se torna muito mais difícil.

As reações que utilizam benzaldeídos substituídos apresentam as mesmas características gerais acima, contudo efeitos estéricos e eletrônicos podem atuar durante o processo de condensação e ciclização do anel. Se o substituinte estiver na posição para não existirão impedimentos estéricos, mas os efeitos eletrônicos poderão favorecer ou dificultar a reação, dependendo das características ativantes ou desativantes dos mesmos. Os substituintes em orto mostram efeitos mais pronunciados, principalmente estéricos, devido à proximidade ao grupo carbonila.

Recentemente, foi proposto por Lindsey et al.¹⁵ uma rota alternativa para a síntese de porfirinas, passando por um intermediário reduzido, o porfirinogênio (rota similar é seguida nos sistemas biológicos), que em seguida é oxidado à porfirina. A reação é catalisada por ácidos de Lewis e inibida pela presença de água. Este método apresenta a vantagem de utilizar condições muito mais brandas, possibilitando a síntese de porfirinas com substituintes reativos. Além disso, o rendimento é alto (cerca de 40%) e o processo de purificação é simples.

Um aspecto extremamente interessante da química das porfirinas está relacionado com sua excepcional versatilidade e capacidade de coordenação. Atualmente, a tabela periódica das metaloporfirinas^{16,17} se encontra quase

completa, reunindo um grande número de metais e até mesmo de semimetais que podem ser coordenados por estes macrocíclicos. A lista é vasta, abrangendo os metais alcalinos, de transição, terras raras e os demais representativos, com exceção dos elementos do grupo dos calcogênios, halogênios e gases nobres.

As metaloporfirinas¹⁷ podem ser classificadas segundo a estequiometria, geometria ou ambas. Normalmente encontramos complexos formados por um íon metálico e uma molécula do ligante macrocíclico, com uma simetria quadrado planar (níquel), octaédrica distorcida ou piramidal (ferro na hemina¹⁸).

Os metais, também, podem formar adutos com a porfirina denominados complexos "sitting atop"¹⁹. Nestes compostos o íon metálico se encontra acima do plano do anel, ligado, provavelmente, por interações coulômbicas, não havendo coordenação efetiva. Poder-se-ia supor que o aduto fosse um intermediário no processo de metalação, mas o metal que se coordena é justamente aquele que se encontra no seio da solução. As constantes de formação dos complexos "sitting atop" são proporcionais à relação carga/raio, salvo algumas exceções, o que reforça a hipótese da natureza eletrostática da ligação. Tais compostos apresentam coloração verde semelhante àquela observada nas porfirinas protonadas.

Ao tratarmos da preparação de metaloporfirinas à partir da base livre, temos de considerar o equilíbrio de protonação/desprotonação^{20,21} existente. A porfirina é uma substância anfótera, pois existem dois nitrogênios protonados e dois livres na porfirina base livre. A basicidade das porfirinas pode ser influenciada pelos grupos substituintes. Sem dúvida, uma das porfirinas menos básicas sintetizadas é o cloreto de meso-tetrametil-2-piridilporfina²². Seu comportamento se deve principalmente aos efeitos estérico e eletrostático provocados pela presença de grupos metila e de quatro cargas positivas nas posições orto ao anel.

Um dos grandes problemas¹⁷ com o qual nos deparamos para promover a inserção do metal é a grande diferença de solubilidade existente entre os reagentes. Invariavelmente, as porfirinas são solúveis em solventes pouco polares, enquanto os sais o são em solventes que possuem constantes dielétricas elevadas. Esta dificuldade tem sido contornada utilizando-se complexos razoavelmente solúveis em solventes orgânicos como os acetatos, acetilacetatos, carbonilas, etc. Outra possibilidade é utilizar solventes tais como ácido acético, N,N'-dimetilformamida, fenol, ou outros que dissolvem sais puramente inorgânicos e, também, as porfirinas.

Outro aspecto a ser considerado é o estado de oxidação do metal. Em geral, íons que apresentam relação carga/raio elevada são muito mais inertes, dificultando, conseqüentemente, a reação. Contudo íons possuindo número de coordenação menor que seis podem ser mais facilmente inseridos, mesmo que estes apresentem estados de oxidação relativamente altos²³⁻²⁴. A estabilidade intrínseca da porfirina também deve ser levada em consideração, pois sempre há o risco de decomposição e de reações paralelas indesejáveis²⁵⁻²⁶.

Atualmente, quase todas as técnicas espectroscópicas²⁷ já foram utilizadas no estudo das porfirinas. Mas dentre elas a espectroscopia eletrônica é a técnica mais rotineiramente empregada, por exemplo, no acompanhamento de reações de metalação/desmetalção, cinética de transferência de elétrons e identificação das porfirinas. Neste tópico, tentaremos desenvolver o tema de modo que o leitor tenha uma visão global de como são os espectros eletrônicos das porfirinas e metaloporfirinas. Em capítulos posteriores desenvolveremos o tema com mais detalhes.

As bandas observadas nos espectros das porfirinas são devido às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel. Estas podem ser parcial ou totalmente permitidas e são caracterizadas por elevadas absortividades molares (10^3 a 10^5 $M^{-1}cm^{-1}$).

Estas bandas encobrem as transições do tipo d-d e as transições de transferência de carga metal-ligante presentes nas metaloporfirinas (fig. 4).

Fig. 4: Espectros eletrônicos da hemato porfirina e ferro(II) hematoporfirina em piridina

Porfinas possuindo substituintes nos carbonos pirrólicos podem ou não apresentar alterações no espectro, dependendo do grau de interação (principalmente com a nuvem π) entre os orbitais dos substituintes e do anel, e devido às alterações na simetria do núcleo aromático da molécula. Assim, porfirinas alquil substituídas possuem espectros semelhantes, enquanto porfirinas contendo grupos π doadores

ou receptores, por exemplo carbonilas, diretamente ligadas ao anel apresentam perfis de espectros bem distintos daqueles.

As porfinas meso-substituídas tem como protótipo o TPP. Substituintes no anel benzênico^{9,10} alteram pouco o espectro, a menos que estejam em posição orto¹¹. Acredita-se que a nuvem π do benzeno interaja pouco com a nuvem π da porfirina, por estarem dispostas em planos diferentes, em consequência dos impedimentos estéricos existentes.

Mudanças drásticas no padrão dos espectros eletrônicos são observadas quando o núcleo de conjugação se modifica, como no caso das tetrabenzoporfirinas²⁷⁻²⁹, tetraazaporfirinas, ftalocianinas e em derivados porfirínicos reduzidos, como os clorins, bacterioclorins, florins, etc. O mesmo ocorre em agregados cofaciais de metaloporfirinas ligadas por ponte ou através do metal, devido às interações entre as nuvens π dos anéis adjacentes.

As metaloporfirinas podem ser classificadas, dependendo do íon metálico presente, em regulares ou irregulares²⁷. As metaloporfirinas podem ser subdivididas em duas classes: hipso e hiper. As hipsoporfirinas apresentam espectros de absorção semelhante às porfirinas regulares (banda Soret em torno de 415 nm mais duas bandas entre 500 e 650 nm, de menor intensidade), mas com todas as bandas deslocadas para

comprimentos de onda menores. Estes ions pertencem aos grupos VIII e IB possuindo configuração eletrônica d^4-d^9 . Já nos espectros dos ions do tipo hiper, observam-se bandas adicionais na região do visível e ultravioleta próximo (bandas TC).

Hipsoporfirinas de maior interesse são aquelas que contém ferro. O comportamento espectroscópico destes complexos são, contudo, dependentes dos ligantes axiais. Ligantes de campo forte originam complexos de baixo spin e hipso, enquanto os ligantes de campo fraco geram complexos de alto spin e hiper.

I.2- PORFIRINAS EM SISTEMAS BIOLÓGICOS

As porfirinas e seus derivados estão presentes em todos os organismos superiores, nos quais desempenham funções diversas. São os sítios ativos, por exemplo, na hemoglobina e mioglobina (transportadores de oxigênio), catalase e peroxidase (catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio gerado no organismo), citocromos (transportadores de elétrons), citocromo P-450 (monooxigenase), nos sistemas fotossintéticos (fotosensitizador), etc. Neste tópico serão apresentados alguns aspectos sobre as funções das porfirinas nos sistemas biológicos.

I.2a- HEMOGLOBINA

Uma das biomoléculas mais intensamente estudadas e conhecidas é a hemoglobina^{2,30-34}. Nos animais superiores apresenta-se como um tetrâmero constituído de dois tipos de subunidades α e β . Cada subunidade é constituída por uma parte protéica denominada globina e um grupo prostético denominado heme (ferro(II) protoporfirina IX). A quinta posição de coordenação (axial) do ferro é ocupada por uma molécula de imidazol, de um resíduo de histidina, denominada proximal, estando a sexta posição axial disponível para ligar moléculas pequenas tais como O_2 e CO.

O grupo heme está protegido dentro de uma cavidade hidrofóbica. Esta dificulta a aproximação de moléculas de água, que ao se coordenar ao ferro aumenta o poder redutor do metal, catalisando o processo de oxidação do heme. A forma oxidada da hemoglobina é denominada metahemoglobina. Esta espécie não transporta oxigênio, podendo ser regenerado ou metabolizado pelo organismo.

A hemoglobina apresenta várias características interessantes, tais como o efeito Bohr, mas sem dúvida o que mais nos chama a atenção é o fenômeno do cooperativismo. Este fenômeno reflete um estágio avançado de evolução molecular, no sentido de maximizar a eficiência funcional da

biomolécula. Dois modelos básicos tem sido propostos para tentar explicar esta propriedade da hemoglobina : os modelos sequencial³⁵ e simétrico³⁶.

Atualmente existem evidências que favorecem o modelo sequencial, de Monod. A mais relevante é a do "mecanismo do gatilho", sugerido por Perutz et alii³⁷⁻³⁹, segundo o qual a energia de formação das ligações é armazenada na forma de tensões, distribuídas pela molécula. Uma parte desta energia estaria acumulada no grupo heme, na forma de uma tensão (deslocamento do metal para fora do plano da porfirina), o qual diminui a afinidade do mesmo pelo ligante. Contudo, a coordenação de uma molécula de O_2 altera o estado de spin do ferro (alto spin para baixo spin) e, concomitantemente, há um deslocamento do metal, de cerca de 0,6 Å, ficando coplanar ao anel. Este movimento se propaga às demais subunidades através das cadeias protéicas, provocando a mudança conformacional.

Os modelos de transportadores de oxigênio⁴⁰ utilizando ferro porfirinas foram extensamente estudados. Contudo, a maioria dos compostos sintetizados inicialmente eram rapidamente inativados, devido a oxidação do ferro pelo oxigênio. O mecanismo de oxidação envolve a formação de um dímero μ -peroxo. Para evitar a formação deste intermediário foram sintetizadas várias porfirinas tendo uma ou ambas as faces protegidas por cadeias de hidrocarbonetos ("picket

fence"⁴¹⁻⁴², "pocket"⁴³, "capped"⁴⁴, etc). Foram sintetizadas, também, ferro porfirinas contendo um grupo imidazol ou outras bases aromáticas ligado axialmente⁴⁵⁻⁴⁶ numa face, e tendo cadeias de hidrocarbonetos formando uma cavidade hidrofóbica⁴⁷, de modo a mimetizar a estrutura das moléculas biológicas. Estes últimos ligam oxigênio reversivelmente.

I.2b- CITOCROMOS

Os citocromos⁴⁸ são hemeoproteínas que participam das etapas finais do processo de respiração celular, e são responsáveis pelo transporte de elétrons⁴⁹. Durante este processo há liberação de energia, que é armazenada na forma de ligações de fosfato (ATP). O processo de transferência de elétrons é gradual, e ocorre através de uma cadeia de citocromos que possuem potenciais redox crescentes.

A capacidade dos citocromos de transportar elétrons é conferida pela presença do íon ferro, que oscila entre os estados de oxidação (II) e (III). A grande faixa de potenciais redox abrangida por estas molécula é uma consequência das características do ambiente em que se encontra inserido o grupo heme e dos ligantes axiais coordenados ao metal. Por exemplo, no citocromo c o heme está ligado covalentemente à dois resíduos de cisteína e as

posições axiais são ocupadas por resíduos de histidina e metionina. Em condições fisiológicas, o citocromo c é reduzido pelo citocromo c_1 e oxidado pelo citocromo c oxidase.

O citocromo c oxidase ou aa₃ é a última enzima da cadeia respiratória, sendo responsável pela redução do oxigênio molecular. Esta biomolécula contém quatro sítios metálicos, ou seja, dois íons Fe^{2+} e dois íons Cu^+ . O citocromo c oxidase é a única capaz de transferir rapidamente quatro elétrons, reduzindo o oxigênio a água.

I.2c- CITOCROMO P-450

O citocromo P-450 é uma hemoproteína no qual o íon ferro da protoporfirina IX está coordenado ao grupo tiolato de um resíduo de cisteína. O ferro, no estado de repouso encontra-se hexacoordenado e no estado de baixo spin, sendo coplanar à porfirina.

Diferentemente dos demais citocromos, o citocromo P-450 não é simplesmente um transportador de elétrons, mas concomitantemente age como catalisador, por exemplo, nas reações de epoxidação e hidroxilação (monooxygenase) de substâncias xenobióticas⁵⁰⁻⁵². A hidroxilação de compostos tóxicos lipossolúveis, tais como o benzeno, é uma etapa

importante no processo de excreção do mesmo. No entanto, em alguns casos, o produto da metabolização de substâncias tóxicas promovida pelo citocromo P-450 pode resultar num composto ainda mais nocivo, este podendo vir a provocar o câncer, por exemplo.

O oxigênio molecular é utilizado por estas biomoléculas para promover as reações de oxigenação. A molécula de O_2 possui uma força de ligação bastante elevada, sendo uma molécula relativamente estável. A baixa reatividade do oxigênio se deve à instabilidade do íon superoxo, resultante da redução monoelétrica do oxigênio molecular.

O citocromo P-450, contudo, ativa esta molécula tornando-a extremamente reativa. Apesar dos intensos esforços dispendidos na tentativa de se desvendar o mecanismo de ativação, somente as etapas iniciais estão totalmente esclarecidas. O mecanismo da etapa de transferência do átomo de oxigênio para o substrato continua obscuro.

Abaixo são descritas as etapas do mecanismo de ação do citocromo P-450, atualmente mais aceito.

- Ligação do substrato à parte protéica do citocromo, num sítio próximo ao grupo heme, que provoca mudança no estado de spin do ferro(III) (baixo spin $\rightarrow$ alto spin). Além disso a ligação do substrato provoca a saída do sexto

ligante. Em consequência, o íon ferro sai para fora do plano do anel formando um complexo de estrutura piramidal, tendo como quinto ligante o grupo tiolato de um resíduo de cisteína;

- Redução do ferro. O íon ferro(II) mantém o mesmo estado de spin e a mesma estrutura;
- Coordenação da molécula de O_2 . O íon ferro retorna ao plano do anel;
- Transferência de mais um elétron, formando, provavelmente, um peroxocomplexo. Mudança no estado de spin;
- Eliminação de H_2O e formação do intermediário ferrila;
- Transferência do átomo de oxigênio para o substrato formando o produto.
- Eliminação do produto e regeneração do citocromo P-450 no seu estado de repouso.

I.3- PORFIRINAS EM SISTEMAS FOTOELETROQUÍMICOS

Fontes alternativas de energia vem sendo intensamente estudadas, principalmente após a crise do petróleo. A energia solar é a opção mais atrativa por ser barata, limpa e inesgotável. Atualmente já se encontram disponíveis células fotovoltaicas para conversão de energia eletromagnética em energia elétrica, utilizando principalmente semicondutores à base de silício.

A viabilidade da utilização da energia solar para fotodecomposição da água e outros substratos, em células fotoeletroquímicas reversíveis, tem sido investigada. Complexos metálicos tais como Ru(II)(bipy)_3 , ftalocianinas e metaloporfirinas⁵³⁻⁵⁵ tem sido utilizados como fotossensibilizadores por apresentarem intensas bandas de absorção na região do visível e formarem espécies fotoexcitadas com potenciais redox e tempos de meia vida adequadas.

As células fotoeletroquímicas desenvolvidas até o momento são ineficientes, principalmente, devido à rápida recombinação dos intermediários gerados após a transferência de elétrons. Para aumentar a eficiência do processo de separação de cargas estão sendo desenvolvidos sistemas nos quais a recombinação é inibida por meio de interações eletrostáticas⁵⁶ ou pela introdução de uma barreira física, como nos sistemas utilizando micelas e vesículas.

I.4- CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

Desde os primórdios da química de complexos observou-se que os ligantes apresentam caráter básico e o metal caráter ácido. Assim, foram feitas tentativas no sentido de explicar a formação e estabilidade dos complexos segundo a teoria de ácidos e bases de Lewis. No entanto, as ligações químicas

nos complexos não são determinados somente por fatores eletrostáticos e pelas interações σ , mas também pelas interações entre os orbitais π .

Uma abordagem que tem se mostrado extremamente útil foi sugerida por Chatt, Ahlrand e Davies⁵⁷ e posteriormente por Pearson⁵⁸⁻⁵⁹, segundo a qual as espécies são classificadas de acordo com a natureza das ligações. As bases que apresentam grande afinidade pelo próton e baixa polarizabilidade foram classificadas como duras, e como moles aquelas que possuem comportamento inverso. Observou-se, também, que metais duros preferem ligantes duros e vice-versa, ou seja, os complexos pertencentes ao primeiro grupo formam ligações essencialmente eletrostáticas, e os moles ligações de caráter covalente.

Um ponto de grande interesse refere-se à importância das ligações π para a estabilização do complexo. Ions metálicos que possuem elétrons $d\pi$ podem interagir com os orbitais π^* do ligante de simetria e energia adequadas, aumentando a estabilidade do complexo. Este fenômeno foi inicialmente descrito por Pauling⁶⁰ e denominado "back bonding".

I.4a- COMPLEXOS DE PENTAAMINRUTENIO

Os complexos de hexaaminrutênio(III/II) são inertes com respeito à substituição em meio neutro ou levemente ácido. A energia de estabilização de campo ligante destes complexos (EECC do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, 27.100 cm^{-1} , é maior que do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ e $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$, dois complexos tipicamente inertes) é responsável pela baixa reatividade destes complexos⁴¹. Contudo a reação de substituição é catalisada pelo ion H^+ , em meio ácido.

Apesar da química dos complexos de pentaaminrutênio ter tido um grande impulso com a publicação dos trabalhos de Endicott e Taube⁴²⁻⁴³ em 1962, foi somente em 1968 que Taube e Ford⁴⁴ propuseram a existência de interação tipo "back bonding" em complexos de pentaaminrutênio(II) com ligantes insaturados N-heterocíclicos tais como a piridina, pirazinas e seus correlatos.

Foi observado que a basicidade da pirazina ligada ao $[\text{Ru}^{II}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ é muito maior que a do ligante livre. Além disso, o espectro de absorção apresenta uma banda intensa e larga na região entre 400 e 550 nm. Foi constatado, ainda, que a energia de transição⁴¹ e o potencial redox⁴³⁻⁴⁴ do complexo são dependentes, no caso das piridinas substituídas, do grupo ligado ao anel. Substituintes com

carácter aceptor provocam um deslocamento batocrômico da banda TC e um aumento na absortividade e no potencial redox do complexo.

Em 1965, Allen e Senoff⁴⁷ isolaram e caracterizaram o primeiro complexo com uma molécula até então considerada inerte, o nitrogênio molecular, demonstrando a importância das interações de retrodoação na estabilização das ligações metal-ligante. Foi constatado que a estabilidade da ligação com dinitrogênio e outros ligantes ácidos e de carácter π como o monóxido de carbono, depende da natureza e do estado de oxidação do metal⁴⁸ e da natureza dos demais ligantes coordenados ao metal. Ligantes que apresentam forte carácter doador σ estabilizam o complexo ao passo que a coordenação de ligantes receptores π torna a ligação instável, pois estes diminuem a densidade eletrônica do metal, reduzindo a capacidade retrodoadora do mesmo.

O complexo de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ pode ser considerado um receptor σ forte e doador π fraco, devido à relação carga/raio relativamente elevada e a presença de um orbital t_{2g} semipreenchido, comportando-se como um metal essencialmente duro. O complexo $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, por outro lado, ainda apresenta uma forte interação de retrodoação⁴⁸⁻⁴⁹ (carácter mole), pois os orbitais d neste metal são mais volumosos, estando os elétrons mais disponíveis para interagir com os orbitais π^* do ligante. O

pentaaminrutênio(III) forma complexos estáveis com ligantes contendo grupos básicos como as aminas, tiolatos e hidroxilas. No caso dos tiolatos e de outros ligantes contendo orbitais π de baixa energia como os tiocianatos e iodetos, pode-se observar o aparecimento de uma banda na região do visível, que desaparece quando o complexo é reduzido e o orbital $d\pi$ de menor energia é preenchido.

Em 1969, Creutz e Taube²⁰ sintetizaram um complexo bimetalico de pentaaminrutênio(II) e pirazina. O complexo oxidado (III/III) não apresenta bandas na região do visível, mas quando reduzido (II/II) adquire cor devido ao aparecimento de uma intensa banda em 565 nm. O complexo semioxidado (III/II), contudo apresenta além da banda no visível uma banda adicional na região do infravermelho próximo (1570 nm), que foi atribuída à transição intervalência, ou seja, transferência eletrônica entre os dois centros metálicos. Contudo, pelo princípio de Franck-Condon, para que ocorra uma transferência eletrônica entre duas espécies idênticas, exceto pelo seu estado de oxidação, as duas espécies tem de adequar seus volumes, de modo a não infringirem a primeira lei da termodinâmica. Sugeriu-se, então, que a energia de transição, da referida banda, fosse exatamente àquela necessária para vencer a barreira de Franck-Condon.

O complexo de Creutz-Taube despertou o interesse dos pesquisadores no sentido de se determinar os fatores que controlam os processos de transferência de elétrons entre os centros metálicos⁷¹⁻⁷². Certamente os dois complexos de rutênio deveriam interagir por meio da molécula ponte de pirazina para que houvesse a passagem de elétrons. Mas quão forte é esta interação? Drago-Hendrickson et alii⁷³ sugeriram que os elétrons estão localizados nos íons metálicos do complexo, existindo uma barreira de potencial relativamente elevada entre a pirazina e o complexo de rutênio(III). Apesar disso, tem sido constatado por diversas técnicas, que existe um grau de recobrimento suficiente para garantir um acoplamento forte entre os íons (classe II de Robin e Day⁷⁴).

I.4b- COMPLEXOS DE (ETILENODIAMINATETRAACETATO)RUTENATO

Ao contrário dos complexos de pentaaminrutênio(III), os complexos de (etilenodiaminatetraacetato)rutenato(III) são cineticamente muito lábeis⁷⁵⁻⁷⁶, apresentando constantes de velocidade de formação, a partir do aquo complexo, até 10 ordens de grandeza superiores aos dos respectivos complexos de pentaaminrutênio(II).

O etilenodiaminatetraacetato pode se coordenar a um metal utilizando os quatro grupos acetato e os dois nitrogênios da diamina ou utilizando um número menor de

sítios⁷⁴. No caso do complexo de rutênio(III) verificou-se que o edta age como um ligante pentadentado⁷⁵, existindo um sítio livre para coordenação de um outro ligante, como no caso do pentaaminrutênio.

Em 1979 Creutz e Matsubara⁷⁵ publicaram os resultados de um amplo estudo sobre as propriedades e reatividade do $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$. Verificou-se que o perfil do espectro eletrônico, na região do visível, e os potenciais redox dos complexos de $\text{Ru}(\text{edta})$ apresentam um comportamento semelhante ao observado em complexos similares de pentaaminrutênio. Contudo a reatividade do $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ é muito maior que do $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{+2}$ ou do $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, apesar da energia de estabilização do campo cristalino decrescer na seguinte ordem: $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5] > [\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})] > [\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]$. Ficou, portanto, levantada a questão de quais seriam as causas da labilização do complexo com edta ?

Diferentemente dos complexos de rutênio com aminas o $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ reage com um ligante (L) por meio de um mecanismo associativo, onde existe um grau considerável de formação da ligação Ru-L no complexo ativado. Isto pode ser observado pela dependência da velocidade de substituição em relação à estabilidade do produto da reação, ou seja, quanto mais estável for o produto menor será a energia de ativação e maior será a velocidade de substituição da água⁷⁶. Além

disso, foram determinadas, em recentes estudos, os parâmetros de ativação⁷⁷ para substituição da água por SCN^- e N_3^- em pH=5 ($22 \text{ kJ.mol}^{-1} \leq \Delta H^\ddagger \leq 37 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $-105 \text{ J.K}^{-1} \leq \Delta S^\ddagger \leq -99 \text{ J.K}^{-1} \text{.mol}^{-1}$ e $-12 \text{ cm}^3 \text{.mol}^{-1} \leq \Delta V^\ddagger \leq -7 \text{ cm}^3 \text{.mol}^{-1}$), que reforçam as evidências que favorecem um mecanismo associativo.

A protonação do grupo acetato livre ($\text{pK}_a=2,37$) provoca uma grande diminuição na reatividade, assim como a desprotonação da água ($\text{pK}_a=7,63$) coordenada. A faixa de pH onde o complexo é mais reativo encontra-se entre 4 e 6, justamente na faixa onde predomina a espécie $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$. Os resultados dos estudos cinéticos efetuados com aquocomplexos de derivados de edta (substituição de um dos grupos acetato por um grupo alquila), indicam que o par acetato/água é aquele que confere a maior reatividade ao complexo⁷⁴. As constantes de velocidade diminuem cerca de 4 ordens de grandeza quando se substitui o grupo acetato por um grupo etila, por exemplo.

Se considerarmos que a estabilidade da ligação e o mecanismo são semelhantes nos complexos de edta e seus derivados, temos que considerar algum tipo de interação entre a água e o grupo acetato para explicar tal fenômeno. Creutz⁷⁵ sugeriu a existência de uma tensão na ligação $\text{Ru}-\text{OH}_2$, provocada pela ligação de hidrogênio entre o oxigênio do carboxilato livre e o hidrogênio da água, que ocasionaria

uma distorção e o aparecimento de uma região desimpedida estericamente numa das faces do octaedro. O grupo acetato serviria, assim, como uma alavanca que auxiliaria a saída da água, deformando a molécula e tornando-o estruturalmente semelhante ao complexo ativado.

II- OBJETIVOS

Os complexos macrocíclicos, como as metaloporfirinas, tem sido intensamente estudados como catalisadores, principalmente como fotossensibilizadores⁵³⁻⁵⁴ e como eletrocatalisadores^{78,79} para redução do O_2 , devido às similaridades daquelas moléculas com as clorofilas e com os sítios ativos de enzimas, tais como a citocromo-c oxidase.

Kuwana et al⁸⁰⁻⁸⁴ estudaram extensivamente as ferro e cobalto porfirinas solúveis em meio aquoso como catalisadores redox. Collman et al⁸⁵ sintetizaram metaloporfirinas cofaciais capazes de reduzir eficientemente oxigênio molecular⁸⁶ à água. Neste modelo, a molécula de oxigênio coordena-se aos dois sítios metálicos da cobalto porfirina cofacial, sendo, então, reduzido pelos elétrons provenientes dos íons de cobalto(II).

A eficiência das porfirinas e ftalocianinas como fotossensibilizadores em sistemas fotoeletroquímicos é baixa, principalmente devido à ineficiência do processo de separação de cargas. Hendrickson et al⁸⁷ e posteriormente Bruice et al⁸⁸ sintetizaram porfirinas contendo moléculas de ferroceno ligados às posições meso da porfina,

respectivamente, visando obter uma melhor separação de cargas, por meio da transferência do elétron para uma das moléculas de ferroceno periféricos.

McLendon et alii⁸⁹ sintetizaram uma porfirina derivada da meso-tritolil(piridil)porfina com um íon de pentaaminrutênio. Os estudos utilizando "flash fotólise" mostraram que a transferência de elétrons fotoinduzida, da porfina para o complexo de rutênio é eficiente, mas a velocidade de recombinação também é rápida. Apesar dos complexos metálicos serem uma opção viável como receptores de elétrons, em geral, as quinonas⁹⁰ tem sido utilizadas para tal finalidade.

Moléculas que contém uma ou mais moléculas ligadas covalentemente, como aquelas citadas acima, podem apresentar efeitos supramoleculares⁹¹. Estes se caracterizam por uma interação cooperativa entre os constituintes das supermoléculas, de modo a aumentar a eficiência funcional, como se observa em sistemas biológicos.

Os complexos $[Ru^{II}A_{py}(H_2O)]^{+2}$ e $[Ru^{II}(edta)(H_2O)]^{-}$ apresentam afinidade por piridinas substituídas^{44,75}, formando complexos estáveis e solúveis em meio aquoso. Por outro lado, a 4-TPyP⁹² possui quatro nitrogênios piridínicos que podem ser utilizados para coordenar complexos metálicos. As características apresentadas acima mostraram-se propícias

para a síntese de porfirinas polinucleares, contendo vários sítios metálicos periféricos, passíveis de sofrerem reações redox reversivelmente, além de um sítio fotoquímico e eletroquimicamente ativo.

Nesta tese visamos, principalmente, desenvolver os métodos de síntese e caracterização de porfirinas polinucleares derivadas da meso-5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfina e íons de pentaaminrutênio ou (etilenodiaminatetraacetato)rutenato (fig. 5).

Fig. 5: $\{\mu\text{-meso-[tetra(4-piridil)porfina]ferro-tetrakis (etilenodiaminatetraacetato)rutenato(III)}\}$

III- PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

III.1- PURIFICAÇÃO DE NH_4PF_6

Hexafluorofosfato de amônio (Aldrich, 95 %) apresentando coloração marrom foi dissolvido num volume mínimo de água e filtrado num funil de placa sinterizada média. Foi removida desta forma a maior parte da substância marrom que contaminava o produto e que ficou em suspensão. Ao filtrado foi adicionada mistura de éter etílico/acetona (Labsynth PA) 20:1 até a formação de flocos esverdeados e/ou esbranquiçados. Estes foram removidos por filtração. O filtrado foi concentrado utilizando-se o evaporador rotatório até uma relação de sólido/solução de cerca de 5:1. Esta mistura foi filtrada obtendo-se um sólido branco e bem cristalizado que foi lavado com a mistura éter/acetona. O rendimento é de cerca de 90 %.

III.2- SÍNTESE DO 4-TPyP²²

700 ml de ácido propiônico (Riedel-de-Haen PA) e 15,0 ml de p-piridilcarboxaldeído (Aldrich PA), recém destilado a vácuo, foram transferidos para um balão de 1000 ml. Esta solução foi mantida sob agitação branda e aquecida até cerca de 50 °C. Foi adicionado em seguida, gota a gota, 12,5 ml de pirrol (Aldrich PA) recém destilado a vácuo e diluído em igual volume de ácido propiônico. A mistura reacional adquiriu inicialmente coloração amarela que foi se tornando gradativamente mais avermelhada. A mistura foi deixada em refluxo durante 30 minutos e em seguida quase todo o solvente foi removido no evaporador rotatório a pressão reduzida, restando no fundo do balão uma massa viscosa e escura. Esta foi lavada com mistura de etanol (Merck)/N,N-DMF (Merck) 1:1 e filtrada. No filtro ficou retido grande quantidade de um sólido púrpura brilhante que foi lavado com a mistura etanol/DMF até o filtrado se tornar incolor. Finalmente o sólido foi lavado com éter etílico (Reagen PA) e deixado num dessecador sob vácuo. Foram obtidos 4,8 g (20%). O espectro eletrônico em ácido acético glacial apresenta banda Soret em 420 nm e bandas do visível em 514, 548, 564 e 654 nm. Em solução de HCl 1,0 N a banda Soret se desloca para 442 nm e as bandas do visível se apresentam deslocadas com máximos em 547 (sh), 588 e 640 nm.

C = 77,2	N = 17,4	H = 4,7	experimental
C = 77,7	N = 18,1	H = 4,2	calculado

III.3- SÍNTESE DO $[\text{Fe-4-TPYP}(\text{OAc})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

O método do ácido acético/acetato¹⁷ foi utilizado na síntese da ferro porfirina. 1,0 g de 4-TPYP foi solubilizado em 240 ml de ácido acético glacial. A esta solução foram adicionados 0,7 ml de piridina (Baker PA) e 430 mg de NaOAc (Merck PA) e acetato ferroso. Este último foi preparado reagindo-se 270 mg de ferro em pó com HOAc. A mistura reacional foi deixada em refluxo por uma hora. O solvente foi removido no evaporador rotatório e o sólido obtido foi lavado com água desionizada várias vezes e com metanol. O sólido marron finamente dividido foi deixado num dessecador sob vácuo. A fórmula mínima encontrada foi $[\text{Fe-4-TPYP}(\text{OAc}^-)]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

C = 66,4	N = 14,6	H = 3,9	experimental
C = 67,3	N = 14,9	H = 3,9	calculado

III.4- SÍNTESE DO $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$

1,58 g de Ag_2O foram dissolvidos com 1,83 g de ácido trifluoracético, diluído com 10 ml de água deionizada²³. 2,01 g de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ foram triturados até formar um pó fino, e adicionados à solução preparada anteriormente, sob intensa agitação e aquecimento brando (40 °C). O precipitado branco formado foi removido e o pH (1,8) do filtrado foi

ajustado com NaOH 1,0 N. Em seguida a solução foi desoxigenada com argônio durante 30 minutos e o complexo reduzido, utilizando-se amálgama de zinco, durante 20 minutos. Foi adicionada, então, uma solução de NH_4PF_6 (9,0g/15 ml) previamente desaerada. A mistura reacional foi resfriada e filtrada em atmosfera de argônio. O sólido amarelo claro obtido foi lavado com etanol desoxigenado gelado e secado num dessecador a vácuo durante um dia. O produto foi armazenado em ampolas de vidro sob atmosfera de argônio. Após a redução do complexo é necessário tomar todo o cuidado possível para evitar o contato do produto com o oxigênio atmosférico.

III.5- SINTESE DO $[\text{Ru}(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})].3\text{H}_2\text{O}$

Foram transferidos para uma cápsula de porcelana 16,1 g de $\text{RuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 20 ml de HCl 37 % e 15 ml de água desionizada. A cápsula foi levada a um banho maria, e a mistura foi agitada com uma bagueta de vidro, conduzindo-se uma evaporação lenta, até restar uma massa viscosa. Esta foi dissolvida com água e o processo de evaporação repetido⁷⁴. Adicionou-se, então, 30 ml de água desionizada e 17,0 g de H_4edta em suspensão aquosa. Instantaneamente a mistura adquiriu coloração avermelhada, mas à medida que o solvente foi sendo removido, a mistura reacional foi adquirindo uma tonalidade mais amarelada. Após a remoção

quase total da água, restou uma massa escura e aderente que foi redissolvida com água e o processo de evaporação e dissolução repetido mais 9 vezes. Adicionou-se, então, 70 ml de HCl 1:1 e a mistura foi mantida no freezer durante 3 horas. O sólido amarelo esverdeado obtido foi separado por filtração e lavado com mistura água/etanol 1:1 e depois com mistura éter/etanol 1:1 resfriadas. Obteve-se um sólido amarelo ouro que foi dissolvido com 20 ml de água desionizada morna e tratado com NaOH (Merck PA) até pH=1,6. Acrescentou-se 10 ml de etanol absoluto e a solução foi resfriada em banho de gelo. O precipitado amarelo em forma de agulhas foi filtrado e seco num dessecador, sob vácuo. Foram obtidos 9,2 g (33 %) do produto.

C = 26,0	N = 6,1	H = 3,8	experimental
C = 26,0	N = 6,1	H = 4,6	calculado

III.6- SINTESE DAS PORFIRINAS POLIMETADAS

A síntese das porfirinas polimetaladas não foi uma tarefa simples, principalmente devido a incompatibilidade entre a solubilidade da porfirina e do complexo de rutênio, nos vários solventes testados. A 4-TPyP e seus derivados metalados são compostos bastante estáveis mas pouco solúveis na maioria dos solventes, com exceção dos ácidos orgânicos como ácido acético e propiônico e soluções aquosas ácidas com pH inferior a cerca de 2,5. Nestas condições as

piridinas periféricas encontram-se protonadas e portanto protegidas. O $[\text{Ru}(\text{II})(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$, por outro lado, é muito solúvel em acetona e água quando na forma de sais de hexafluorofosfato e cloreto, respectivamente, mas praticamente insolúveis em clorofórmio ou diclorometano, onde a porfirina é moderadamente solúvel e não têm suas piridinas protonadas. Várias tentativas foram feitas no sentido de resolver este impasse:

III.6a- $\{4\text{-TPYP}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\}_n^{3n+}$

a) Método do clorofórmio/acetona

50 mg de 4-TPYP foram dissolvidos com 60 ml de CHCl_3 , transferidos para um sockslett e desaerados com argônio durante 30 minutos. Foram adicionados, então, 245 mg de $[\text{RuA}_5(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ e a temperatura foi elevada até a ebulição. Após 5 horas de refluxo foram acrescentados 25 ml de acetona, previamente desoxigenada. Depois de mais 8 horas a reação foi finalizada, sendo o produto separado por filtração.

O sólido obtido é solúvel em clorofórmio, acetona, acetonitrila, etanol e ácido acético. Resta contudo quantidade relativamente grande de um produto insolúvel. Em

água observa-se o mesmo comportamento acima citado. Em meio ácido a solução torna-se verde brilhante.

b) Método do ácido acético

10 mg de 4-TPYP foram dissolvidos com 10 ml de HOAc glacial. Esta solução foi desoxigenada e em seguida foram adicionadas 43 mg de $[\text{RuA}_5(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$. A solução inicialmente violeta escura tornou-se verde escuro após 1 hora de reação. A mistura reacional é solúvel em água (verde), etanol e clorofórmio (vermelho amarelado) e solução NaOH (amarelo).

O sólido foi obtido secando-se a mistura reacional no evaporador rotatório. O produto é um pó finamente dividido marron escuro pouco solúvel nos solventes citados.

c) Método ácido acético/acetona

10 mg de 4-TPYP foram dissolvidos em HOAc glacial. Em seguida foram adicionados 54 mg de $[\text{RuA}_5(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ dissolvido em 10 ml de acetona. A cor da solução mudou instantaneamente para verde azulado. Contudo com o passar do

tempo foi se acentuando uma tonalidade amarela. Após 24 horas de reação foi obtido um produto insolúvel em meio ácido, alcalino e em solventes orgânicos.

d) Método HCl/água/acetona

300 mg de 4-TPYP foram dissolvidos com 1,8 ml de HCl 1,0 N. Esta solução foi diluída com 10 ml de água e desoxigenada passando-se um fluxo intenso de argônio. Adicionou-se em seguida 730 mg de $[\text{RuA}_5(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ dissolvidos em 25 ml de acetona previamente desaerada com argônio. Imediatamente formou-se um composto esverdeado solúvel naquele meio. Após 1,30 horas foi adicionado mais 514 mg de $[\text{RuA}_5(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ dissolvidos em 20 ml de acetona. Adicionou-se, em seguida, gota a gota e sob intensa agitação, 180 mg de trietilamina diluída em 10 ml de acetona. A temperatura foi mantida em torno de 40 °C. Após uma hora toda solução de trietilamina havia sido adicionada. A cor da mistura reacional mudou de verde para marron avermelhado. Adicionou-se, finalmente, mais 655 mg de $[\text{RuA}_5(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ dissolvidos em 25 ml de acetona desoxigenada. A solução adquiriu novamente coloração esverdeada. Foi adicionado solução de trietilamina em acetona até o pH se tornar neutro ao papel tornassol. O solvente foi removida por arraste. Foi adicionado, em

seguida, 10 ml de água desaerada e 3 ml de resina de troca catiônica (0,7 mg/ml) e 0,5 ml de Sephadex G-10 seco. A mistura foi filtrada e o produto retido no filtro foi extraído com acetona. Foi obtido um sólido marron escuro, após secagem, extremamente solúvel em acetona e acetonitrila, formando uma solução marron levemente esverdeada.

O contra-íon do produto foi trocado por cloreto dissolvendo-se o sólido em acetona e precipitando-o com LiCl. O sólido obtido é muito solúvel em água e em meio alcalino aquoso.

C = 23,0	N = 13,8	H = 3,5	experimental
C = 23,4	N = 15,7	H = 3,5	calculado

C = 28,3	N = 18,8	H = 5,8	experimental
C = 28,3	N = 19,0	H = 4,2	calculado

e) Observações

O procedimento descrito neste item foi o melhor resultado de várias tentativas mal sucedidas, das quais podem ser tiradas algumas conclusões:

- A temperatura deve ser controlada em torno de 30-40 °C. Acima desta temperatura ocorre formação, principalmente, de produtos insolúveis.
- Deve-se utilizar uma relação de acetona/água de cerca de 1:2.
- A quantidade de HCl utilizado deve estar na estequiometria 4:1 em relação à porfirina.
- A ligação Ru(III)-py parece ser bastante estável.

Os produtos obtidos estão sempre contaminados com $[RuA_5(H_2O)]$ e outros subprodutos. Foram tentados vários métodos para remover tais impurezas:

- a) Lavagem c/ água - Devido a solubilidade relativamente alta do composto, as perdas são grandes, e os resultados foram insatisfatórios.
- b) Lavagem c/ solução de NH_4PF_6 - O sólido foi dissolvido em um pequeno volume de acetona e precipitado com solução de NH_4PF_6 . Os resultados foram melhores que no método anterior, mas ainda insatisfatórios.
- c) Precipitação- O sólido foi dissolvido em acetona e precipitado com LiCl. O produto na forma de cloreto foi dissolvido em água e precipitado com acetona, e assim sucessivamente. Foi obtido desta maneira um sólido solúvel em água que apresenta uma única onda no voltametria cíclica.
- d) Cromatografia em coluna de Sephadex G-10 - Método caro e insatisfatório. Para o volume de solução eluído seria

necessário uma coluna maior. Neste caso as perdas seriam excessivas.

e) Cromatografia em coluna de resina de troca catiônica Bio-Rad 200-400 mesh - Ocorre forte adsorção do produto na coluna. O método mostrou-se útil quando o teor de impurezas é baixo.

f) Cromatografia em coluna de alumina - Foi utilizado como fase estacionária alumina neutra e como fase móvel mistura de acetona e metanol. A porfirina polimetálica fica fortemente adsorvida na coluna.

g) HPLC - Foi utilizada coluna de fase reversa e mistura metanol/água como fase móvel. Ocorre forte adsorção.

Os melhores resultados foram obtidos com os métodos (c) e (e).

III.6b- $\{Fe-4-TPYP[Ru(NH_3)_6]_n\}(PF_6)_{(3n+1)}$

a) Método HCl/Acetona

270 mg de Fe-4-TPYP foram dissolvidos em 1,25 ml de ácido clorídrico 1,0 N e adicionado mais 4 ml de água desionizada. A solução foi desoxigenada e a porfirina foi reduzida com amálgama de zinco. Em seguida foram adicionados 900 mg de $[RuA_6(H_2O)](PF_6)_3$ dissolvidos em 45 ml de acetona desaerada. Instantaneamente formou-se um precipitado

vermelho sangue, que foi se tornando cada vez mais escuro. Após cerca de 30 minutos foi observado um tom amarelo esverdeado na solução. Foi adicionado, após transcorrido mais uma hora, 150 mg de trietilamina diluídas em 4 ml de acetona. Depois da evaporação de quase todo o solvente a mistura reacional foi filtrada. O filtrado tinha coloração marron avermelhado intenso, restando no filtro um sólido marron escuro finamente dividido. O produto obtido foi lavado várias vezes com acetona/sol. NH_4PF_6 . O sólido obtido é pouco solúvel em acetona, mas muito solúvel em meio aquoso ácido. A troca do contra-íon por cloreto não torna o produto solúvel em meio aquoso neutro ou alcalino.

b) Método HBF_4 /acetona

HBF_4 foi utilizado como ácido com o intuito de aumentar a solubilidade da ferro porfirina em acetona e assim facilitar a reação. 200 mg de Fe-4-TPYP foram dissolvidos em 260 mg de HBF_4 (Baker 50%) e diluído com 15 ml de acetona. Formou-se uma solução marrom escura. A esta foram adicionados 400 mg de $[\text{RuA}_{15}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ dissolvidos em 25 ml de acetona desoxigenada. Instantaneamente a solução adquiriu uma coloração vermelha intensa. No entanto, após cerca de 15 minutos ocorreu a precipitação completa do produto, formando uma suspensão contendo um pó avermelhado. A temperatura foi elevada para cerca de 40 °C e a acetona foi removida

gradativamente. Mesmo com o aumento da concentração do ácido não houve solubilização do precipitado. Após a remoção de todo o solvente pode-se observar um leve tom esverdeado no fundo do balão. Este parece ser um indicativo de que houve desmetalização. O sólido foi lavado com água desionizada e depois com acetona. O produto obtido apresenta as mesmas características do sólido obtido pelo método (a).

c) Síntese em meio aquoso

107 mg de $[\text{RuA}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$ foram triturados até se obter um pó e a este foram adicionados 5 ml de solução de ácido clorídrico 0,02 N. Adicionaram-se, em seguida, 20 ml de água desionizada. A suspensão foi desoxigenada com argônio e o complexo foi reduzido com amálgama de zinco. A medida que o complexo se reduzia esta se solubilizava formando uma solução amarela ouro. Após 30 minutos foram adicionados àquela solução 50 mg de $\text{Fe-4-TPYP}(\text{HCl})_4$ dissolvidos em 4 ml de água (marron). Instantaneamente a solução adquiriu coloração vermelha sangue, mas após 15 minutos ocorreu a precipitação total do produto na forma de flocos avermelhados, e o pH havia subido para cerca de 5. O sólido obtido é pouco solúvel em água e acetona.

d) Metalação do $\{4\text{-TPYP}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\}(\text{PF}_6)_2$

14 mg de $[4\text{-TPYP}(\text{Ru}(\text{NH}_3)_5)](\text{PF}_6)_2$ foram solubilizados em 25 ml de acetona e desaerada com argônio. Foram adicionados, em seguida, 20 mg de acetato ferroso e a temperatura da mistura reacional foi elevada à ebulição. Após 10 minutos, foram adicionados alguns cristais de imidazol para aumentar a basicidade e facilitar a metalação, mantendo um fluxo intenso de argônio. Rapidamente todo o solvente foi arrastado, restando uma massa viscosa que foi seca no dessecador sob vácuo. O sólido obtido, contudo, apresenta as mesmas características do composto de partida. Além disso o espectro é idêntico ao da porfirina base livre polimetallada.

e) Comentários

Observa-se pelo exposto acima que qualquer que seja o método utilizado a reação tende a produzir um composto marron avermelhado pouco solúvel ou insolúvel em acetona ou água mas solúvel em meio aquoso ácido, tanto na forma de cloreto ou como um sal de hexafluorofosfato de amônio. O fato dos produtos obtidos não serem solúveis em meio aquoso neutro ou mesmo alcalino quando na forma de cloreto e em acetona e acetonitrila quando na forma de um sal de PF_6^- foi o argumento mais contundente para não acreditarmos no sucesso dos métodos testados. Foram levantados algumas

hipóteses para tentar explicar a insolubilidade como a formação de dímeros ou polímeros. Mas a elevada carga deveria conferir, mesmo a estas formas associadas, uma alta solubilidade.

III.6c- $\text{Na}_4\{\text{Fe-4-TPyP}[\text{Ru}(\text{edta})]\}_4\text{Cl}\}.17\text{H}_2\text{O}$

Com base na alta reatividade e estabilidade do $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$ em meio aquoso, tentamos a síntese do derivado polimetalado da ferro porfirina. Nossas expectativas se mostraram válidas quando percebemos que a reação entre os reagentes acima citados é rápida mesmo em meio aquoso ácido, quando as piridinas periféricas da porfirina se encontram protonadas. As ligações rutênio/piridina são lábeis, de modo que se torna necessário manter um excesso de $\text{Ru}(\text{III})\text{A}$ em solução. Abaixo é descrito o procedimento para síntese.

102 mg de $\text{Fe-4-TPyP}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})$ foram solubilizados em 10 ml de HCl 0,025 M e adicionado à solução de $\text{Ru}(\text{III})\text{A}$ (278 mg/10 ml água desionizada). Instantaneamente forma-se uma suspensão contendo flocos marron amarelados. Esta foi neutralizada lentamente com solução de NaOH 0,5 M, sob intensa agitação. Quando o pH do meio sobe para cerca de 3,5 pode-se notar que o precipitado se dissolve formando uma solução marron avermelhada. O solvente foi removido

lentamente no evaporador rotatório a cerca de 60 °C até restar cerca de 5 ml de solução. O produto foi precipitado com N,N-DMF e o sólido, finamente dividido, lavado várias vezes com etanol e finalmente com éter e mantido no dessecador sob vácuo durante um dia. O resultado da análise elementar, considerando-se a fórmula mínima $\text{Na}_4\{\text{Fe-4-TPyP}[\text{Ru}(\text{edta})]_4\text{Cl}\} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ é mostrado abaixo.

C = 35,9	N = 8,4	H = 3,4	experimental
C = 36,0	N = 8,4	H = 3,6	calculado

IV- INSTRUMENTAÇÃO

Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando-se um espectrômetro de varredura rápida com matriz de diodos (diode array spectrometer) da Hewlett Packard modelos 8451A ou 8452A. O espectrômetro HP-8452A está acoplado a um micro computador ND 4000-AT da NOVADATA, permitindo a obtenção dos espectros na forma de tabelas, com resolução de 2 nm.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos utilizando-se um módulo da Princeton Applied Research Corp. (PARC) consistindo de um potenciostato/galvanostato modelo 173, um programador universal de funções modelo 175 e um registrador XY da Houston. Foi utilizada uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos, consistindo de um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, um eletrodo auxiliar (fio de platina contido num tubo com uma placa de vidro sinterizado numa das extremidades) e um eletrodo de referência (Ag/AgCl em KCl 1,00 M, $E^{\circ} = +0,222$ V vs EPH a 25 °C).

Os espectros eletrônicos a vários potenciais aplicado (espectroeletroquímica) foram obtidos acoplando-se o espectrômetro HP-8451A ou HP-8452A com o potenciostato/galvanostato modelo 173. Foi utilizada uma cubeta de quartzo de caminho ótico reduzido (0,025 cm),

contendo um eletrodo de trabalho semitransparente de ouro (minigrid) e minieletrodos auxiliar (fio de platina) e de referência (Ag/AgCl em KCl 1,00 M).

A deconvolução dos espectros e dos voltamogramas foi efetuada por meio de programas desenvolvidos no grupo. Os programas foram desenvolvidos utilizando-se uma planilha de cálculos (LOTUS-123). As curvas teóricas são geradas por meio de funções bigaussianas e das funções de trabalho, para sistemas reversíveis, de Shain e Nicholson, respectivamente.

V- ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

V.1- PORFIRINA

Os espectros eletrônicos das porfinas e de seus derivados na forma de bases livres e das metaloporfirinas correspondentes são conhecidos desde há muito tempo²⁵. No entanto, a atribuição das transições correspondentes às bandas observadas ainda apresenta dificuldades. Abaixo descrevemos o modelo atualmente mais aceito para explicar o espectro das porfirinas.

A porfina apresenta dezenas de átomos e centenas de elétrons. Como abordar um sistema tão complexo? Nestes casos, modelos, métodos semi-empíricos e aproximações são utilizadas. Por exemplo o modelo de elétrons livres num anel, os métodos de Huckel e mesmo métodos "ab initio", atualmente, vem sendo utilizados para construir um diagrama de orbitais moleculares²⁷. Mas mesmo assim os resultados não são totalmente satisfatórios dando margem a muitas controvérsias.

O modelo atualmente mais aceito considera a porfina como sendo um polieno de dezesseis membros e dezoito

elétrons^{27,28} com simetria D_{4h} , nos quais os elétrons π são tratados de modo semelhante aos elétrons em um hidrocarboneto aromático homocíclico (fig. 6).

Fig. 6: Núcleo aromático das porfirinas

Podemos observar pelo diagrama de orbitais moleculares apresentado na figura 7 que as transições de menor energia (bandas do visível) são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ internas do anel porfínico. A transição de menor energia ($a_{2u} \rightarrow e_g$) é atribuída às bandas do visível (bandas Q), enquanto a banda Soret (banda B) é atribuída à transição $a_{1u} \rightarrow e_g$. O espectro eletrônico de uma porfirina com simetria D_{4h} (melhores exemplos são metaloporfirinas) apresenta, todavia, duas bandas na região do visível, uma banda a mais do que é previsto teoricamente. Devido à constância da energia de separação entre estas duas bandas e a constância da relação de intensidades, a banda mais energética foi atribuída a uma componente vibracional da banda Q.

O parágrafo acima descreve de forma simplificada o diagrama de orbitais moleculares e a atribuição das bandas no espectro das porfirinas. Goutermann^{27,28} et alii consideram que os orbitais a_{1g} e a_{2g} são degenerados. A diferença de energia entre as bandas B e Q são resultantes da interação entre as configurações ($a_{2g} \rightarrow e_g$) e ($a_{1g} \rightarrow e_g$), que desdobram os estados excitados degenerados de menor energia em dois estados excitados com simetria E_u . As bandas B e Q são, neste caso, resultantes das transições entre os estados fundamental com simetria A_1 e os dois estados excitados E_u .

As porfirinas bases livres, contudo, apresentam espectros característicos com quatro bandas no visível (fig.8). O aumento no número de bandas pode ser explicado pela diminuição da simetria da molécula ($D_{4h} \rightarrow C_{2h}$) e consequente desdobramento do orbital e_g em suas duas componentes unidimensionais (fig. 7). Novamente supõe-se que cada transição, a partir do estado vibracional fundamental do estado eletrônico fundamental, tem uma componente vibrônica, o qual desdobra as duas bandas gerando quatro, que são características de uma porfirina base livre.

Fig. 7: Diagrama de orbitais moleculares (orbitais π) da porfirina, considerando-se simetria D_{4h} e C_{2h} .

Fig. 8: Espectro eletrônico do 4-TPyP em HOAc glacial.

V.2- FERROPORFIRINAS

As ferroporfirinas podem apresentar simetria D_{4h} (Fe coplanar) ou C_{4v} (Fe fora do plano) dependendo da posição do íon ferro com relação ao plano do anel porfínico²⁷. Podemos construir o diagrama de orbitais moleculares qualitativo a partir do diagrama de orbitais moleculares da porfina e do íon metálico devidamente corrigidos para a simetria correspondente. Pode-se observar (fig. 9) que além das transições internas do ligante existe a possibilidade de ocorrerem transições de transferência de carga nas ferroporfirinas.

Os orbitais "d" do íon ferro situam-se na mesma faixa de energia dos orbitais π de valência da porfina. Assim sendo, alterações na distribuição dos níveis de energia do metal provocadas, por exemplo, pelas interações com ligantes axiais, podem deslocar hipsocromicamente ou batocromicamente as bandas, devido a maior ou menor interação entre os orbitais $e_g(\pi)$ do ferro e $e_g(\pi^*)$ da porfina. Podem ocorrer também mudanças de simetria e no estado de spin do metal.

V.3- $[Ru(NH_3)_5L]$

Os complexos de pentaaminrutênio(III) com ligantes N-heterocíclicos não apresentam bandas na região do visível.

Fig. 9: Diagrama de orbitais moleculares da porfirina e do íon ferro (D_{4h}), nos estados de alto e baixo spin.

São observadas bandas intensas na região do ultravioleta devido às transições internas do ligante N-heterocíclico e bandas de transferência de carga. Quando coordenados a ligantes doadores π , contudo, tais como iodeto e ligantes contendo grupos tiolato²³ o complexo torna-se intensamente colorido, devido à ocorrência de transições de transferência de carga ligante-metal, na região do visível.

Os complexos de pentaaminrutênio(II) com ligantes N-heterocíclicos, contudo, apresentam uma banda larga e intensa na região do visível. Esta é atribuída à transição de transferência de carga metal-ligante²⁴, além das bandas em regiões de maior energia citadas anteriormente.

O diagrama de orbitais moleculares²⁴ (fig. 10) apresenta, à esquerda, os orbitais do metal num campo octaédrico e, à direita, os orbitais π^* do ligante N-heterocíclico. No centro são mostrados os diagramas de orbitais moleculares considerando-se uma simetria C_{2v} e interações σ (direita) e $\sigma+\pi$. Nota-se que com exceção das transições $b_1 \rightarrow a_1$ e $a_1 \rightarrow b_1$ todas as demais transições são permitidas por simetria. No entanto, somente a transição $b_2 \rightarrow b_2$ pode ser observada, pois nas demais a integral do momento de transição se anula. Isto ocorre em consequência do não recobrimento entre os orbitais do metal e do ligante envolvidos na transição (os orbitais são

Fig. 10: Sistema de coordenadas ortonormais (acima), e diagrama de orbitais moleculares (abaixo) para os complexos $[RuA_5L]$. Nos extremos esquerdo e direito, respectivamente, diagrama de orbitais π^* do ligante (C_{2v}) e diagrama de orbitais "d" num campo octaédrico. No centro, à direita, orbitais "d" num campo C_{2v} (interações σ), e à esquerda, orbitais moleculares do complexo $[RuA_5L]$.

Fig. 11: Diagrama de orbitais moleculares dos complexos $[Ru^{x+}A_5L]$, mostrando a influência da energia dos orbitais π^* do ligante com relação aos orbitais π do metal, desdobrado num campo C_{2v} , sobre a energia da transição de transferência de carga $M \rightarrow L$.

ortogonais). O orbital d_{x^2} também apresenta simetria adequada para interagir com o orbital do ligante, mas é pouco provável que isto ocorra pois existe uma grande distância separando os mesmos⁹⁷.

A energia das transições de transferência de carga são sensíveis à basicidade dos ligantes N-heterocíclicos. Observa-se um deslocamento hipsocrômico com o aumento do caráter doador σ dos ligantes e vice-versa. Este fenômeno pode ser melhor compreendido analisando-se o esquema de orbitais moleculares da figura 11. A medida que a basicidade dos ligantes aumenta, a energia dos orbitais π antiligante e consequentemente a diferença de energia entre os orbitais envolvidos na transição de transferência de carga, também aumenta. Além disso, devido à menor interação entre os orbitais π do metal e do ligante, diminui o vetor momento de transição, e a absortividade molar da banda correspondente.

A estabilização dos orbitais π do metal, por interações de retrodoação, aumenta à medida que a diferença de energia entre os orbitais $d\pi$ e π^* do ligante diminui. Este tipo de ligação estabiliza os estados de oxidação inferiores do metal, pois uma parte da densidade eletrônica sobre o íon metálico é redistribuída para o ligante. A formação de complexos de carbonila com metais de transição nos estados de oxidação zero ou inferiores, pode ser explicada por meio das interações de retrodoação.

TABELA I: Potenciais formais de oxiredução^{a,b} e energia da transição MLCT^{a,c} de complexos de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}$, e pK_a e parâmetros $\sigma^+/-$ de Hammett^d das piridinas para-substituídas respectivas. a) trifluoroacetato de sódio 0,1 F + ácido trifluoroacético 0,1 F, b) para-toluenossulfonato de sódio 0,1 M + ácido para-toluenossulfônico 0,1 M, c) hexafluorofosfato de tetrabutílamônio 0,1 M em acetonitrila^{e,f}, d) acetonitrila. Demais espectros eletrônicos são em meio aquoso.

L	$\text{pK}_a^{a,b}$	$\sigma^+/-$	E (EPH)	E (MLTC cm^{-1})
mepy	6	-0,17	-----	25.130
py	5,28	0,0	0,305 ^a	24.570
Clpy	2,9	0,114	0,322 ^b	23.700
Hcxpy	----	0,41	0,382 ^b	-----
adpy	3,59	0,627	0,440 ^a	20.880
mspy	3,25	0,636	0,392 ^b	20.120
acpy	3,60	0,874	0,392 ^b	-----
fmpy	----	1,13	0,409 ^b	-----
cnpy	1,86	1,00	0,656 ^c	20.160 ^d

O potencial de oxi-redução dos complexos é uma medida da estabilidade termodinâmica relativa entre as espécies no estado oxidado e reduzido. Portanto, se uma das espécies for mais estabilizada termodinamicamente que outra, esta diferença de energia livre se manifestará sobre a constante de equilíbrio redox e conseqüentemente sobre o potencial de oxi-redução. Podemos inferir da discussão acima que quanto maior for a interação de retrodoação, mais deslocado

anodicamente estará o potencial redox do complexo, como pode ser observado na tabela I.

V.4- $[\text{Ru}(\text{edta})\text{L}]$

Os complexos de $\text{Ru}(\text{edta})\text{L}^{2+}$ apresentam comportamento semelhante ao acima citado para os complexos RuA_6L como pode ser observado na tabela II. Considerando que a simetria do complexo é C_{2v} (fig. 12), podemos comparar diretamente as energias das transições de transferência de carga e correlacioná-las com a estabilidade relativa dos orbitais $d\pi$ nos complexos de Ru^{2+}A_6 e $\text{Ru}^{2+}(\text{edta})$.

Fig. 12: Sistema de coordenadas ortogonais para $\text{Ru}(\text{edta})\text{L}$

TABELA II: Potenciais formais de redução⁷⁰ e energia das transições MLCT de complexos de Ru(edta)L, e pK_a⁷⁰ e parâmetro σ^+ ⁷⁰ de Hammett⁷⁰ das piridinas para-substituídas respectivas. Potenciais formais em tampão acetato pH=5,5, trifluorometanossulfonato de potássio 0,2 M. Os espectros eletrônicos foram obtidos em meio aquoso.

L	pK _a	σ^+	E (EPH)	E (MLCT cm ⁻¹)
tbpy	6,14	-0,256	-----	26.450
mepy	5,98	-0,17	-----	26.670
py	5,28	0,0	0,10	25.910
Clpy	3,83	0,114	-----	24.390
Brpy	2,85	0,15	-----	24.270
adpy	3,59	0,627	0,16	21.500
mspy	3,48	0,636	-----	20.920
acpy	3,60	0,874	-----	20.000
cnpy	1,86	1,00	-----	20.320

Ao analisarmos as duas tabelas, podemos observar que as transições MLCT nos complexos de Ru^{II}(edta)L são mais energéticas que nos respectivos complexos de Ru^{II}(NH₃)₅L, para um mesmo ligante L. Considerando que a estabilização dos orbitais π em ambos os complexos é aproximadamente a mesma, podemos inferir que os orbitais d π do metal no complexo de rutênio(II) com edta são mais estabilizadas que os orbitais d π no complexo de rutênio(II) com aminas. Além disso, como a amina é um melhor doador de elétrons que os

oxigênios do edta, o pentaaminrutênio(II) deveria apresentar uma maior capacidade retrodoadora que o $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})$. Esta hipótese pode ser testada, comparando-se os coeficientes angulares dos gráficos da energia da transição MLCT em função dos parâmetros de Hammet (fig. 13). A semelhança dos valores indicam, contudo, que ambos possuem praticamente a mesma capacidade retrodoadora.

V.5- $\{\text{Fe-4-TPYP}[\text{Ru}(\text{edta})]_4\}$ e $\{4\text{-TPYP}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_3\}$

A análise do espectro eletrônico de uma substância exige o conhecimento prévio da estrutura e simetria da molécula. Quando a molécula é grande e constituída por vários cromóforos, como é o nosso caso, precisamos descobrir se as transições de um dado cromóforo são regidas pela simetria global ou pela microsimetria local da molécula.

As porfirinas polimetaladas apresentam dois tipos de cromóforos: a porfina e o grupo RuX_5L . A simetria global da molécula pode ser considerada D_{4h} . Esta mesma simetria pode ser atribuída ao grupo porfínico, mas a simetria dos grupos periféricos é C_{2v} .

Comparando os espectros do 4-TPYP e $[4\text{-TPYP}(\text{Ru}^{\text{III}}\text{A}_5)_3]$ (figs. 14a), e do $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-4-TPYP}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]_4\}$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-4-TPyP}]$ (figs. 14b) podemos observar que o perfil do

Fig. 13: Gráfico mostrando a correlação entre a energia da transição de transferência de carga $M \rightarrow L$ e os parâmetros $\sigma^{+/-}$ de Hammet do ligante L, para os complexos de pentaaminrutênio(II) e (edta)rutênio(II) com ligantes N-heterocíclicos.

espectro da porfirina polimetalada oxidada é semelhante ao da respectiva porfirina. Não ocorre aumento no número de bandas nem deslocamento pronunciado dos mesmos.

Utilizando funções bigaussianas, a deconvolução dos espectros eletrônicos do $\{4\text{-TPyP}(\text{Ru}^{\text{II}}\text{A}_2)_3\}$ (detalhe fig. 30) e do $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-4-TPyP}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})]_3\}$ (fig. 15) obtidos por espectroeletroquímica, sugere a existência de uma nova banda em torno de 440 nm e 470 nm, respectivamente. Além disso, observa-se um deslocamento hipsocrômico de cerca de 10 nm na banda Soret da ferroporfirina polimetalada com relação à da $[\text{Fe-4-TPYP}]$, ambas reduzidas. A banda Soret da $\{4\text{-TPYP}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]_3\}^{+4}$ não sofre deslocamento significativo com a redução dos complexos periféricos, mas pode-se observar uma diminuição considerável na intensidade da mesma.

O anel da porfina encontra-se mais ou menos isolado do restante da molécula devido à não coplanaridade desta com as piridinas periféricas. Assim, as interações entre os dois segmentos se restringem principalmente a efeitos indutivos. Este fato deixa claro porque os níveis de energia eletrônicos da porfina são tão pouco sensíveis às alterações nas características doadora/receptora das piridinas periféricas.

Fig. 14a: Espectros eletrônicos do 4-TPyP em HOAc glacial (---) e $[4\text{-TPyP}(\text{Ru}^{\text{III}}\text{A}_5)_3]\text{Cl}_6$ em água (—).

Fig. 14b: Espectros eletrônicos do $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-4-TPyP}(\text{OAc})]$ em HCl 0,1 M (---) e $\text{Na}_4\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-4-TPyP}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]_4\}$ em tampão acetato 0,05 M, pH=4,5 (—).

Fig. 15: Espectro eletrônico do $\text{Na}_2\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-4-TPyP}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]_4\}$ em tampão acetato 0,05 M, pH=4,5 (—). Deconvolução do espectro por meio de funções bigaussianas (----).

As porfirinas polimetaladas apresentam a mesma simetria global e local das porfirinas correspondentes. Logo, podemos esperar que o espectro eletrônico devido a este cromóforo apresente o mesmo perfil em ambos os compostos, já que os complexos metálicos periféricos comportam-se simplesmente como se fossem substituintes em posição para nas tetrafenilporfirinas¹⁰. Relacionando esta hipótese com o que foi discutido sobre o espectro dos complexos RuX_nL e supondo que as transições eletrônicas nos sítios metálicos periféricos são controladas pela simetria local daqueles complexos, podemos inferir que os espectros das porfirinas polimetaladas podem ser consideradas como uma soma do espectro da porfirina e do complexo de rutênio com piridinas substituídas em posição para.

Logo, não deveríamos esperar que houvessem mudanças nos perfis dos espectros das porfirinas polimetaladas oxidadas com relação aos espectros das porfirinas de origem, pois os complexos de (py)rutênio(III) com aminas ou edta não apresentam bandas na região do visível. Todavia quando reduzidas devem apresentar uma nova banda na região de 380 a 500 nm devido à transição de transferência de carga $Ru^{II} \rightarrow pyP$. Estes foram observados em 440 e 470 nm, respectivamente.

As bandas de transferência de carga encontram-se deslocadas batocromicamente com relação à banda de

transferência de carga nos respectivos complexos de rutênio com piridina. Este fato é indicativo de que a porfina age como um receptor π diminuindo a densidade eletrônica dos grupos periféricos e portanto aumentando a acidez dos nitrogênios piridínicos. Podemos estimar pelos gráficos de $\sigma^+/-$ (parâmetros de Hammet) em função das energias da transição de transferência de carga (fig. 13), que o valor de $\sigma^+/-$ se encontra em torno de 0,30 para o derivado de pentaaminrutênio e em torno de 0,67 para o derivado do Ru(edta), ou seja, as piridinas ligadas à porfina e ferro porfina apresentam valores de $\sigma^+/-$ bem superiores ao da piridina (0,00). Os valores encontrados mostram que as piridinas periféricas se comportam de modo semelhante à isonicotinamida.

Pode-se observar que mesmo quando a porfina está ligada a um íon Fe^{1+} , ou seja, um íon de caráter predominantemente mole, o poder receptor π do anel porfínico parece não diminuir em consequência das interações de retrodoação, como observado em complexos de rutênio com pirazina. No caso do pentaamin(pirazina)rutênio(II)⁴¹ o valor da constante de equilíbrio para protonação do segundo nitrogênio aumenta mais de duas ordens de grandeza ao reduzirmos o estado de oxidação do metal, de III para II. Devemos nos lembrar, contudo, que neste caso ocorre uma forte interação π entre o metal e o ligante N-heterocíclico.

Os resultados acima discutidos são coerentes com o modelo proposto para explicar os espectros eletrônicos, indicando que os grupos cromóforos são independentes. Por outro lado, a presença da banda de transferência de carga $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{pyP}$ é uma forte evidência de que os complexos de rutênio estão ligados às piridinas da porfirina.

VI- VOLTAMETRIA CICLICA

A voltametria cíclica é um método rápido e versátil para se estudar as reações de oxiredução, em solução aquosa ou em meio orgânico. Por meio desta técnica pode-se ter uma visão não somente do comportamento redox, mas também das reações químicas acopladas à transferência de elétrons²². A voltametria cíclica possibilita o estudo da dinâmica dos processos químicos em solução.

O comportamento voltamétrico de complexos mononucleares foi extensamente estudado principalmente por Shain e Nicholson¹⁰⁰⁻¹⁰⁵, e Saveant¹⁰⁶ e seus colaboradores, de modo que hoje dispomos de equações e metodologia que auxiliam na abordagem, desde os sistemas mais simples até os processos redox com reações químicas acopladas.

Este capítulo será dividido em duas partes. Na primeira trataremos do estudo cinético e termodinâmico do complexo [Ruedta(dmsO)] por voltametria cíclica, explorando em maior profundidade as potencialidades da técnica para acompanhamento da dinâmica das reações redox. Estes estudos permitiram o uso do dimetilssulfóxido como sequestrante (scavenger) de Ru(II)A no estudo voltamétrico do {Fe-4-TPYP[Ru(edta)]₄}. Na segunda parte abordaremos o sistema das porfirinas polimetalladas com detalhes.

VI.1- ESTUDO CINÉTICO E TERMODINAMICO DO $[Ru(edta)(dmsO)]$

O dimetilssulfóxido é uma molécula que apresenta dois sítios potencialmente coordenantes: o átomo de oxigênio com características duras e o átomo de enxofre que apresenta as propriedades de um ligante mole. Ou seja, o dmsO deve se coordenar preferencialmente pelo átomo de enxofre quando na presença de um íon metálico tipicamente mole como Ru^{+2} e Fe^{+2} e pelo átomo de oxigênio quando na presença de um metal duro como o Ru^{+3} e Fe^{+3} . O dmsO pode formar isômeros de ligação devido a presença de dois sítios coordenantes na molécula.

O sistema $[Ru(NH_3)_5(dmsO)]^{+2/+3}$ foi estudado por Taube¹⁰⁷ e colaboradores. Verificou-se que o dmsO reage rapidamente com $[Ru(II)(NH_3)_5(H_2O)]$ formando um complexo extremamente estável ($k_{obs} = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $E_{1/2} = 1,0 \text{ V}$ vs EPH, 25 °C, $[LiCl] = 0,1 \text{ M}$, $[HCl] = 0,01 \text{ M}$) coordenando-se através do átomo de enxofre. Contudo este mesmo complexo, ao ser oxidado, isomeriza-se rapidamente formando o isômero ligado através do átomo de oxigênio ($k = 7,4 \cdot 10^{-2} \pm 0,005 \text{ s}^{-1}$, $E_{1/2} = 0,01 \text{ V}$). Observa-se que o complexo oxidado coordenado pelo oxigênio é relativamente estável, sofrendo reação de aquação muito lentamente ($k = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Este complexo, ao

ser reduzido, isomeriza-se rapidamente ($k = 30 \pm 7 \text{ s}^{-1}$), regenerando a espécie coordenado ao dmsO através do átomo de enxofre.

Ao contrário dos complexos de pentaaminrutênio, os complexos de rutênio(edta) são inusitadamente lábeis²⁸ tanto na forma oxidada como na forma reduzida. Complexos muito reativos são difíceis de serem estudadas, porém são mais interessantes sob o ponto de vista químico. Esta grande reatividade pode proporcionar um comportamento eletroquímico muito rico, devido a presença de equilíbrios químicos acoplados às reações redox.

A figura 16 mostra as curvas de titulação de uma solução $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de $[\text{Ru(III)edta}(\text{H}_2\text{O})]$ com dmsO (HoAc/OAc $0,05 \text{ M}$, $\text{pH}=4,5$, $[\text{NaTFA}]=0,25 \text{ M}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) quando a varredura inicial é da região catódica para a anódica. O RuA apresenta um par de ondas quase reversíveis²⁹ com $E_{1/2} = -0,01 \text{ V}$ vs EPH, na faixa de $-0,4$ a $0,8 \text{ V}$. Ao adicionarmos $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de dmsO podemos notar que há uma diminuição na intensidade da onda anódica referente ao RuA e o surgimento de uma nova onda com potencial de pico em torno de $0,60 \text{ V}$. Podemos notar que ambas as ondas apresentam a relação da corrente catódica pela anódica diferente de 1, o que sugere a existência de reações químicas acopladas à reação de oxiredução.

Fig. 16: Titulação voltamétrica do $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^{-2}$ (5,0 mM) com dmso (0 (a), 1,0 (b), 2,0 (c), 3,0 (d) e 10,0 mM (e)), em tampão acetato 0,05 M, pH=4,5, $[\text{NaTFA}]=0,25$ M, $v=200$ mV/s, $T=25^\circ\text{C}$. Em detalhe, gráfico da titulação mostrando a diminuição e correspondente aumento das concentrações do aquo e dmso complexos de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})]$, respectivamente, e o ponto de equivalência.

A onda catódica devido ao novo complexo RuS é muito menor que a onda anódica correspondente. A onda catódica do aquocomplexo mostra apenas uma pequena diminuição de intensidade, com relação à onda do RuA sem dmsO. À medida que adicionamos mais dmsO notamos que a onda anódica devido ao aquocomplexo diminui progressivamente, enquanto que a onda anódica devido ao RuS aumenta proporcionalmente (detalhe fig. 16) à diminuição daquela. A corrente anódica referente ao RuS aumenta continuamente até a razão molar de RuA pelo dmsO atingir a relação 1:1. A partir deste momento as alterações observadas nas intensidades das ondas anódicas são insignificantes.

Quando as concentrações de dmsO são elevadas, pode-se notar o aumento progressivo da onda catódica do RuS e a diminuição correspondente da onda catódica do RuA. Se a concentração de dmsO for elevada para cerca de 4 M, observam-se somente as ondas anódica e catódica do RuS. Podemos inferir a partir dos dados acima que a constante de estabilidade do Ru(II)S é extremamente elevada, o mesmo não ocorrendo com a espécie oxidada. O Ru(III)S formado no meio durante a varredura anódica, rapidamente sofre uma reação de aquação regenerando o Ru(III)A, a menos que a concentração do dmsO seja muito alta. O gráfico da concentração de Ru(II)A e Ru(II)S em função da concentração de dmsO

(tabela III) apresenta uma variação linear até a relação $[RuA]:[dmso]$ alcançar 1:1, tornando-se em seguida constante (detalhe da fig. 16).

TABELA III: Titulação voltamétrica do $Ru(II)A$ com $dmso$. Tampão acetato 0,05 M, $pH=4,5$, $[NaTFA]=0,25$ M, 25 $^{\circ}C$.

$[dmso]$ ($\times 10^3$ M)	$[Ru(II)A]$ ($\times 10^4$ M)	$[Ru(II)S]$ ($\times 10^4$ M)
0	50,0	0
1,0	36,8	13,4
2,0	26,0	27,5
3,0	11,6	37,3
4,0	7,1	42,2
10,0	4,3	47,5
50,0	2,1	48,6
100,0	1,8	47,9

Se a titulação acima é acompanhada iniciando-se a varredura no sentido catódico, podemos obter informações sobre o equilíbrio das espécies oxidadas. Enquanto a concentração de $dmso$ é inferior a cerca de 0,05 M aparecem apenas três ondas no voltamograma cíclico : a onda catódica do RuA e as ondas anódicas do aquocomplexo e do RuS . Acima daquela concentração de $dmso$ é possível se observar a onda catódica do $Ru(III)S$ (fig. 17). A medida que o ligante é adicionado, há um aumento na intensidade da onda catódica

Fig. 17: Voltamogramas cíclicos do $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ na presença de dmsO (0 (a), 0,05 (b), 0,1 (c), 0,5 (d) e 2,0 M (e)), em tampão acetato 0,05 M, pH=4,5, $[\text{NaTFA}]=0,25$ M, $v=200$ mV/s, $T=25^\circ\text{C}$. Em detalhe gráfico de $[\text{Ru}(\text{III})]/[\text{Ru}(\text{III})\text{S}]$ vs $[\text{dmsO}]^{-1}$ (eq. 1).

referente ao RuS e uma diminuição progressiva da onda catódica na região correspondente ao RuA. Mesmo quando a concentração relativa de dmsu alcança valores tão elevados quanto 800:1, ainda podem ser observadas reações de oxirredução, na região de -0,05 V. Cabem assim algumas questões: Seriam estas ondas referentes ao isômero de ligação pelo oxigênio ou ao aquocomplexo? Como poder-se-ia distinguir um caso do outro, se a diferença de potencial redox entre o RuA e o RuD é pequena?

A termodinâmica pode apontar uma solução. Como os dois sítios pertencem ao mesmo ligante, a adição de dmsu provoca um aumento proporcional na concentração de ambos. Portanto se adicionarmos quantidade de ligante suficiente para que todo o Ru(edta) esteja coordenado ao dmsu, deveremos observar a presença de duas espécies em equilíbrio, caso ocorra a formação dos isômeros. A razão entre as concentrações dos isômeros será proporcional à estabilidade relativa dos mesmos. Utilizando concentrações de dmsu superiores a 7 M, não se observou qualquer onda de intensidade significativa nos voltamogramas, na faixa de potencial referente ao RuD (deve se situar num potencial um pouco mais catódico que o do RuA, em analogia com o complexo similar de pentaaminrutênio).

Ao fazermos a varredura catódica podemos avaliar a concentração de Ru(III)S e Ru(III)A que se encontram em

equilíbrio, numa determinada relação analítica entre Ru(III)A e dmso. Podemos, portanto, calcular a constante de formação dos isômeros ligados pelo oxigênio e pelo enxofre, utilizando os dados obtidos a partir da titulação. O coeficiente angular do gráfico da relação entre a concentração total de rutênio e a concentração de Ru(III)S em função do inverso da concentração de dmso, segundo a equação 1, é igual a $(1+K_1)/K$, onde K é a constante de formação do Ru(III)S e K_1 é a constante de isomerização. A razão entre a concentração total de rutênio e a concentração de Ru(III)S foi estimada pela relação entre as alturas de pico anódica e catódica do RuS (tabela IV), respectivamente, supondo-se que o coeficiente de difusão para ambas as espécies sejam iguais e a transferência de elétrons reversível.

$$\frac{[\text{Ru(III)}]}{[\text{Ru(III)S}]} = \frac{1 + K_1}{K[\text{dmso}]} + (1 + K_1) \quad (\text{eq. 1})$$

$$\text{onde } K_1 = [\text{Ru(III)O}]/[\text{Ru(III)S}] \quad (\text{eq. 2})$$

$$K = \frac{[\text{Ru(III)S}] + [\text{Ru(III)O}]}{[\text{Ru(III)A}][\text{dmso}]} \quad (\text{eq. 3})$$

$$[\text{Ru(III)A}] = [\text{Ru(III)}]_T - [\text{Ru(III)S}] - [\text{Ru(III)O}] \quad (\text{eq. 4})$$

TABELA IV: Relação entre a concentração de rutênio total e concentração de Ru(III)S, estimada pela relação da corrente de pico anódica e catódica do RuS, respectivamente, em função do inverso da concentração de dmsO.

$\frac{[\text{Ru(III)}]}{[\text{Ru(III)S}]}$	$\frac{1}{[\text{dmsO}]}$
24	40
12	20
6,0	10,0
2,2	2,00
1,7	1,00
1,3	0,50
1,1	0,25

Foi obtido uma reta, por meio de regressão linear (detalhe fig. 17), cujo coeficiente angular é igual a $0,538 \pm 0,013$ e o coeficiente linear é igual a $1,03 \pm 0,24$. Os resultados obtidos são concordantes com a equação 1. A constante de equilíbrio calculada é $1,85 \pm 0,02 \text{ M}^{-1}$ mostrando que o dmsO tem baixíssima afinidade pelo Ru(III)edta. O valor do coeficiente linear encontrado é muito próximo de 1, sendo o valor da constante de isomerização calculada ($0,03 \pm 0,2$) menor que o erro experimental. Este resultado concorda com os dados obtido por voltametria cíclica. A formação do isômero coordenado pelo átomo de oxigênio é desprezível, ao contrário do que ocorre no caso do complexo de pentaaminrutênio(III) com

dmsO, estudado por Taube¹⁰⁷. O [Ru(III)edta(dmsO)] apresenta um comportamento químico oposto ao que se esperava para este complexo, pois o isômero ligado pelo enxofre é mais estável que o isômero ligado pelo oxigênio.

Podemos agora montar o ciclo termodinâmico parcial para os equilíbrios envolvidos, como mostrado no esquema abaixo.

A constante de equilíbrio para a formação do Ru(II)S não pode ser determinada experimentalmente por ser extremamente alta, mas pode ser facilmente calculada a partir do ciclo termodinâmico mostrado acima. O valor estimado utilizando as equações 5 e 6 é $8,0 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$.

$$\Delta G = - nF \cdot \Delta E \quad (\text{eq. 5})$$

$$\Delta G = - RT \cdot \ln(K); \quad (\text{eq. 6})$$

onde n = número de elétrons transferido

$$F = 9,64846 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$K = \text{constante de equilíbrio}$$

ΔE = potencial redox do par considerado.

Podemos inferir a partir dos dados termodinâmicos que a formação do complexo $Ru^{II}S$ é muito favorecida. Mas este complexo ao ser oxidado se encontra numa forma pouco estável e tende a se dissociar formando o $Ru^{III}A$. Mas quão rapidamente estas reações se processam ?

Para responder a esta pergunta foi feito um estudo cinético utilizando novamente a voltametria cíclica para acompanhar as reações. Não foram utilizados os tratamentos descritos por Shain e Nicholson¹⁰⁰ para reações redox reversíveis seguidas por reações químicas (utiliza a relação entre as correntes de pico anódica e catódica), ou o tratamento desenvolvido por Saveant¹⁰⁴ baseado no deslocamento dos potenciais de pico. Temos preferência ao tratamento cinético clássico acompanhando o aumento ou diminuição da concentração de uma dada espécie em função do tempo. Isto é justificável em nosso caso, pois as velocidades de reação são compatíveis com a escala de tempo da voltametria cíclica. Além disso, a corrente de pico de uma onda reversível é diretamente proporcional à concentração da espécie eletroativa, segundo a relação de Randles-Sevcik (eq. 7), tornando desnecessário o uso de aproximações, como nos tratamentos teóricos citados.

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^3/2 A.C.D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{eq. 7})$$

onde i_p = corrente de pico (Amperes)

n = número de elétrons transferida

A = área do eletrodo (cm^2)

C = Concentração da espécie eletroativa (moles.cm^{-3})

D = coeficiente de difusão ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

v = velocidade de varredura (V.s^{-1})

Todos os experimentos foram feitos utilizando a velocidade de varredura de 200 mV/s e $5,0 \cdot 10^{-3}$ M de Ru^{III}A , tampão acetato 0,05 M, pH=4,5, $[\text{NaTFA}] = 0,25$ M, 25 °C. A relação molar mínima de dmsO utilizada foi de 5 vezes e o máximo de 100 vezes.

A reação do Ru(II)A com dmsO foi acompanhada utilizando-se a corrente de pico anódica correspondente ao RuV . As varreduras de potenciais foram iniciadas a partir de 0,822 V tendo como potencial de inversão de varredura -0,378 V vs EPH. O tempo de reação foi controlado parando-se a varredura, durante um tempo conhecido, o mais próximo possível do potencial de inversão (fig. 18). O mesmo procedimento foi adotado no caso do acompanhamento da cinética de dissociação do Ru(III)S , apenas invertendo o sentido da varredura de potenciais (fig. 19). As figuras 18 e 19 mostram os perfis dos voltamogramas obtidos e em

Fig. 18: Formação do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{dmsO})]$ acompanhado pelo aumento de intensidade do pico (4) em função do tempo. $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})] = 0,0050 \text{ M}$, $[\text{dmsO}] = 0,050 \text{ M}$, $[\text{NaTFA}] = 0,25 \text{ M}$, $v = 200 \text{ mV/s}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, tampão acetato $0,05 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,5$. Em detalhe gráfico de $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{S}]$ vs tempo.

Fig. 19: Reação de aquação do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{dmsO})]^-$ (5 mM) acompanhada pelo aumento de intensidade do pico (1) em função do tempo. $[\text{dmsO}] = 0,050 \text{ M}$, $[\text{NaTFA}] = 0,25 \text{ M}$, $v = 200 \text{ mV/s}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, tampão acetato $0,05 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,5$. Em detalhe, gráfico de $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{A}]$ vs tempo.

detalhe as curvas teóricas para cinéticas de primeira ordem e os pontos experimentais, quando a concentração de dmso é igual a 0,05 M.

As curvas cinéticas obtidas para várias concentrações de dmso foram tratadas utilizando o método de Gugenheim. Este é um método muito útil no tratamento de cinéticas de primeira ordem ou pseudo-primeira ordem, quando não se dispõe das concentrações a tempo infinito, como é o nosso caso. O método se baseia no uso de gráficos do logaritmo de concentrações diferenciais em função do tempo, segundo a equação 8. Pode-se observar que o coeficiente angular da reta resultante é proporcional à constante de velocidade.

$$\ln(C_1 - C_{t+d}) = b - a.k.t \quad (\text{eq. 8})$$

onde: a = constante

b = constante

k = constante de velocidade

t = tempo

C_t = concentração no tempo t

C_{t+d} = concentração no tempo t+d, sendo $d \geq 3.t_{1/2}$

Pode-se observar na tabela V que as constantes de velocidade observadas tanto para a reação de formação do Ru(II)S como de dissociação do Ru(III)S são, praticamente,

independentes da concentração de dmsO. Este resultado é coerente no caso da reação de dissociação, mas inaceitável

TABELA V: Constantes de velocidades observadas para a formação do Ru(II)S e dissociação do Ru(III)S. Tampão acetato 0,05 M, pH=4,5, [NaTFA]=0,25 M, 25 °C.

FORMAÇÃO		DISSOCIAÇÃO	
[dmsO]	k_{obs} (s ⁻¹)	[dmsO]	k_{obs} (s ⁻¹)
0,025	0,080	0,025	0,100
0,050	0,079	0,050	0,090
0,075	0,088	0,075	0,084
0,100	0,089	0,100	0,081
0,200	0,078	0,200	0,076

no caso da reação de formação do Ru(II)S segundo a equação 9, tanto para um mecanismo associativo como dissociativo, pois em ambos os casos a velocidade de reação apresenta uma dependência direta em relação à concentração do ligante. O mecanismo dissociativo poderia explicar satisfatoriamente a não dependência da constante de velocidade de formação com relação à concentração de dmsO, desde que a velocidade de formação do Ru(II)S fosse muito maior que a velocidade de regeneração do aquo complexo à partir do intermediário pentacoordenado. Entretanto, este tipo de comportamento não se observa nem mesmo no caso do aquo(pentaamin)rutênio(II),

no qual a velocidade de substituição é menor que no $\text{Ru(II)(edta)(H}_2\text{O)}$.

Resultados semelhantes foram obtidos por Creutz¹⁰² ao estudar a cinética de formação de complexos de Ru(II)edta . Creutz atribuiu tais resultados a um mecanismo catalítico fomentado pela presença de traços de Ru(III)A no meio reacional. Analogamente estamos propondo um mecanismo catalítico para explicar nossos resultados (eq. 10 e 11).

Tentamos derivar uma expressão cinética considerando-se um mecanismo de reações sucessivas precedida por equilíbrio e aplicando-se a condição de estado estacionário para o Ru(III)S . Foi obtido após integração a equação 12. Podemos observar que existem dois termos que controlam a velocidade da reação nas condições limite. Se k_3 for muito maior que $(k_{-2} + k_1[\text{dmso}])$ o segundo fator prepondera sendo a cinética de ordem zero. Caso ocorra o inverso, o primeiro termo determina a velocidade da reação e a cinética passa a ser de primeira ordem.

$$\begin{aligned}
 & -(k_2 + k_1[\text{dmso}]) \ln(P_{\infty} - P - [\text{Ru}^{III}]) + k_2 P \\
 & = k_1 k_3 [\text{dmso}] [\text{Ru}^{III}] . t + C
 \end{aligned}
 \quad (\text{eq. 12})$$

onde: C = constante de integração

P_{∞} = Conc. de Ru(II)S em tempo infinito

$[\text{Ru}^{III}]$ = conc. de Ru(III)A média próximo ao eletrodo.

Devido a impossibilidade de linearizar a equação 12, fizemos algumas simulações utilizando os valores de k_1 (0,15) e k_2 (0,082) e as curvas cinéticas experimentais como referência. Os resultados das simulações mostraram que a expressão desenvolvida parece ser qualitativamente consistente; contudo, trabalhos mais cuidadosos de ajuste e de tratamento de dados ainda se fazem necessários.

VI.2- ESTUDO DAS PORFIRINAS POLIMETALADAS

VI.2a- INTRODUÇÃO

O comportamento voltamétrico de um complexo contendo apenas um sítio metálico é simples, caso não ocorram reações acopladas e os ligantes não sejam eletroativos na faixa de potenciais de interesse. Nestes casos pode se observar um ou mais pares de ondas, dependendo do número de estados de oxidação que o metal pode assumir. No entanto,

quando se trata de complexos polinucleares, tem de ser considerados outros fatores além daqueles usuais nos complexos mononucleares.

Os íons metálicos apresentam propriedades bem distintas para cada estado de oxidação em que se encontram. Uma mudança no estado de oxidação de um íon metálico provoca alterações na distribuição eletrônica, nas energias dos orbitais e no volume da nuvem eletrônica, os quais alteram as propriedades dos ligantes coordenados e a força e o caráter iônico ou covalente da ligação química. Isso nos leva à questão: qual será a influência da alteração do estado de oxidação de um dos sítios metálicos sobre os demais sítios, no caso de um complexo polinuclear ?

Os clusters trigonais de rutênio-acetato¹⁰⁷⁻¹¹⁰ (fig. 20), por exemplo, apresentam potenciais redox bem distintos para cada estado de oxidação dos íons rutênio, ou seja, uma mudança no estado de oxidação de um dos íons de rutênio provoca alterações profundas nos níveis de energia da molécula. Nestas moléculas os orbitais π dos íons metálicos e do oxigênio central apresentam simetria e energia adequadas possibilitando um alto grau de recobrimento e formação de um orbital molecular deslocalizado envolvendo os três íons rutênio e o íon de oxigênio central (tipo II de Robin e Day). Nestas moléculas existem ligações intermetálicas relativamente fortes. Durante uma reação de

oxiredução adicionamos ou retiramos elétrons dos orbitais π . Estas alterações no preenchimento dos orbitais provocam mudanças na estabilidade termodinâmica de cada espécie, as quais se refletem nos potenciais redox.

Fig. 20: Cluster trigonal de rutênio-acetato

Por outro lado, os complexos $\{Ru[2,2'-bpz[Fe(CN)_5]_2]_3\}$ (fig. 21)¹¹¹ e $\{Ru[2,2'-bpz(RuA_5)]_2]_3\}$ (ref. 112) apresentam comportamentos voltamétricos semelhantes e bem distintos dos clusters trigonais de rutênio acetato. O complexo polinuclear de ferro e rutênio apresenta um único par de ondas anódica e catódica na faixa de +1,2 a -0,7 V, atribuído aos pentacianoferratos ($E_{1/2} = 0,70$ V vs EPH), evidenciando que os grupos periféricos interagem muito fracamente entre si. Neste caso a oxidação de um dos íons pentacianoferrato ligados às biperazinas não provoca mudança significativa no potencial redox dos demais grupos periféricos (tipo I $\rightarrow$ II de Robin e Day). Assim todos os grupos pentacianoferratos existentes no complexo sofrem reação redox quase que no mesmo potencial, provocando o aparecimento de uma onda seis vezes mais intensa que a onda

devido ao íon rutênio central. Contudo o íon bis-pentaaminrutênio(pirazina) (fig. 21) caracteriza-se por uma forte interação entre os grupos pentaaminrutênio através da molécula-ponte de pirazina. Isto parece indicar que devem existir interações π significativas entre os complexos pentacianoferrato e o rutênio central no $\{Ru[2,2'-bpz[(Fe(CN)_6]_2]_3\}$, pois a simetria dos orbitais em ambos os casos é a mesma.

Fig. 21: Estruturas do $\{Ru[2,2'-bpz[(Fe(CN)_6]_2]_3\}^{-16}$ e $\{[Ru(NH_3)_5]_2(pz)\}^{+4}$

VI.2b- $Na_4\{Fe-4-TPYP[Ru(edta)]_4Cl\}$

O voltamograma cíclico do $\{Fe-4-TPYP[Ru(edta)]_4\}$ apresenta, a primeira vista, dois pares de ondas quase reversíveis, não muito bem resolvidas (fig. 22). Mas ao se

analisar um voltamograma obtido a uma velocidade de 20 mV/s, pode-se identificar a presença de uma terceira onda catódica, de pequena intensidade. A onda anódica correspondente está encoberta pelas demais ondas. A decomposição dos voltamogramas utilizando as funções de trabalho para sistemas reversíveis, calculadas por Shain e Nicholson¹⁰⁰, sugerem a existência da terceira onda.

A onda mais catódica com $E_{1/2} = -0,01$ V pode ser atribuída ao excesso de RuA adicionado à solução, como pode ser observado na figura 22. As ondas com $E_{1/2} = 0,11$ e por volta de 0,2 V são atribuídas ao complexo polimetalado. Podemos observar que a ferro porfirina polinuclear apresenta um comportamento voltamétrico semelhante ao do $\{Ru[2,2'-bpz[(Fe(CN)_6)]_3\}$ anteriormente descrito. Assim podemos atribuir a primeira onda ao par $[Ru(III/II)edta(pyP)]$ e o segundo ao par $Fe(III/II)P$. Estas são concordantes com os potenciais redox de complexos análogos de $Ru(edta)$ com piridinas para-substituídas (tab. II) e ferro-porfirinas, respectivamente. O potencial redox do ferro encontra-se deslocado anodicamente, quando comparado com o potencial redox do Fe-4-TPYP ($E_{1/2} = 0,13$ V, $[HCl] = 0,1$ M, $[KCl] = 0,5$ M), possivelmente devido à presença dos íons $[Ru(edtapy)]^-$ na periferia da molécula. Estes são grupos aceptores eletrônicos que induzem uma diminuição na densidade eletrônica no anel porfínico, o qual estabiliza a espécie

reduzida mais que no caso do $[\text{Fe-4-TPYP}(\text{HCl})_4]^+^\oplus$.

O aparecimento de uma onda não coincidente com as ondas devido ao RuA ou à ferro porfirina, num potencial consistente com os potenciais redox de complexos de Ru(edta) com piridinas, é um forte indício de que houve a formação da ligação (edta)Ru-pyP.

Uma outra maneira de se verificar se houve ou não formação da ligação Ru-pyP consiste em introduzir um ligante que reaja com o RuA livre em solução de modo a deslocar o Ru(edta) ligado à piridina da ferro porfirina. O Ru(edta) ligado deve reagir mais lentamente que o RuA livre, sendo possível distingui-los. O acompanhamento da reação poderia ser feito espectrofotometricamente, mas optamos pelo método voltamétrico, porque a porfirina polimetalada apresenta bandas intensas em quase toda a faixa do ultravioleta e do visível.

A figura 23 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos ao adicionarmos dmso (0,025 M) à solução de ferro porfirina polimetalada contendo excesso de RuA, em tampão acetato 0,05 M, pH=4,5, $[\text{NaTFA}]=0,25$ M, 25 °C. A varredura foi iniciada em 0,9 V para garantir que todos os produtos estivessem na forma oxidada. Deste modo certificamo-nos de que o dmso não irá abstrair Ru(edta) do meio enquanto a varredura catódica não for efetuada, pois a afinidade entre

Fig. 22: Voltamogramas cíclicos do $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ (5,0 mM à esquerda), e $\text{Na}_4\{\text{Fe-4-TPyP}[\text{Ru}(\text{edta})]_4\}$ (1,5 mM + 1,0 mM de $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$) em tampão acetato 0,05 M, pH=4,5, $[\text{NaTFA}]=0,25$ M, $T=25$ °C.

Fig. 23: Reação de dissociação do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})]$ da ferro porfirina polimetálica (1,5 mM + 1,0 mM de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$) na presença de 4,0 mM de dmsO (sequestrante), acompanhada pelo aumento de intensidade da onda do par $\text{Ru}(\text{II}/\text{III})\text{S}$ em função do tempo (segundos).

os dois reagentes na forma oxidada é muito baixa. O tempo de reação foi controlado utilizando o mesmo procedimento adotado no estudo cinético.

Podemos observar que o perfil do voltamograma durante a varredura catódica é semelhante ao anteriormente obtido sem dmso. No entanto, o perfil da varredura anódica é bem diferente. Além do aparecimento da onda do Ru(II)S, em torno de 0,6 V, e desaparecimento da onda do Ru(II)A, podemos notar que há uma diminuição progressiva da onda atribuída ao [Ru(edta)pyP] e o aumento correspondente da onda do RuS, à medida que aumenta o tempo de reação. Este comportamento é análogo ao observado no caso do [Ru(edta)(adpy)] (fig. 24), na presença de 0,025 M de dmso (fig. 25), comprovando que o dimetilssulfóxido está deslocando a piridina e formando Ru(II)S.

VI.2c- (4-TPYP[Ru(NH₃)₅])Cl₂

O íon [4-TPYP(RuA₅)₃] apresenta comportamento voltamétrico análogo ao observado no caso do {Fe-4-TPYP[Ru(edta)]₄}. Neste caso a ligação entre o íon rutênio e a piridina é inerte, não sendo necessário manter um excesso de [RuA₅(H₂O)] para garantir a integridade do complexo. Pode se observar uma única onda em 0,33 V no voltamograma cíclico (fig. 26) na faixa de -0,60 a 1,00 V vs

Fig. 24: Voltamogramas cíclicos do $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{adpy})]^-$ (3,7 mM) na presença de 1,3 mM de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$, em tampão acetato 0,05 M, pH=4,5, T=25 °C.

Fig. 25: Reação de dissociação do $[Ru^x(edta)(adpy)]^{2-}$ (3,7 mM + 1,3 mM de $[Ru^{x+2}(edta)(H_2O)]^-$) na presença de 4,0 mM de dmsO (sequestrante de $[Ru^x(edta)]$), em função do tempo (segundos). Tampão acetato 0,05 M, pH=4,5, $v=200$ mV/s, $[NaTFA]=0,25$ M, $T=25$ °C.

EPH, que foi atribuída ao par $[\text{Ru(III/II)A}_5(\text{pyP})]$. Este potencial está deslocado anodicamente mais de 300 mV em relação ao potencial redox do íon aquo(pentaamin)rutênio, na faixa de potencial esperada para complexos de pentaaminrutênio com piridinas para-substituídas (tab. I).

Fig. 26: Voltamogramas cíclicos do $[\text{4-TPyP(RuA}_5)_3]\text{ClO}_4$ (2,5 mM), $[\text{KCl}] = 0,1 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

VII- ESPECTROELETROQUÍMICA

VII.1- INTRODUÇÃO

A espectroeletroquímica^{113,114} é uma técnica que alia a rapidez e facilidades operacionais do método espectrofotométrico com a seletividade dos métodos potenciométricos. Por meio desta técnica é possível se obter os espectros eletrônicos dos complexos em estados de oxidação incomuns, impraticáveis por meio das técnicas convencionais. Além disso, podemos fazer titulações redox e verificar a reversibilidade de uma reação de oxiredução, sem a necessidade de se introduzir novas espécies no meio.

Nesta técnica os complexos, nos seus vários estados de oxidação, são gerados "in situ", aplicando-se um potencial adequado num eletrodo semitransparente, com uma grande área específica. O eletrodo de trabalho está montado dentro de uma cubeta de caminho ótico reduzido, geralmente inferior a 0,05 cm. A cela para espectroeletroquímica necessita, além do eletrodo de trabalho, de minieletródos de referência e auxiliar, como nos arranjos voltamétricos convencionais. Os estudos aplicando esta técnica, geralmente, utilizam condições de equilíbrio, ou seja, deixa-se transcorrer um tempo suficiente após a aplicação do potencial para que todas as espécies contidas na solução estejam em equilíbrio termodinâmico.

VII.2- [Fe-4-TPYP(ORc)] e {Fe-4-TPYP[Ru(edta)]₄Cl}

A figura 27 mostra os espectros da ferro porfirina em HCl 0,11 M, ao se aplicar vários potenciais na faixa de -0,18 a 0,2 V vs EPH. Observam-se dois pontos isosbésticos, em 423 e 472 nm, os quais sugerem um equilíbrio entre duas espécies. À medida que potenciais mais negativos são aplicados, a banda Soret em 400 nm, característico da Fe(III)TPYP, vai diminuindo de intensidade e uma nova banda vai ganhando intensidade em 442 nm (banda Soret da Fe(II)TPYP), até o completo desaparecimento daquela. A banda Soret do complexo reduzido é simétrica e mais intensa que a banda Soret da ferro porfirina oxidada. O comportamento espectroeletroquímico da [Fe(II)-4-TPYP] é reversível e Nernstiano, sendo totalmente regenerado, mesmo após vários ciclos de oxidação e redução. O potencial formal ($E^0=0,13$ V vs EPH) calculado, utilizando os dados obtidos por meio da espectroeletroquímica (apêndice III), é consistente com o valor de $E_{1/2}$ (0,13 V) obtido por voltametria cíclica (fig. 28).

A ferro porfirina polinuclear apresenta várias espécies eletroativas em potenciais muito próximos, diferentemente do [Fe-4-TPYP]. Além disso, existe em solução um grande excesso de RuA, que também é eletroativo. Pode-se observar na figura 29A que o comportamento espectroeletroquímico do complexo

Fig. 27: Espectroeletróquímica do $[\text{Fe-4-TPyP}(\text{OAc})]$ (0,27 mM), em solução de HCl 0,1 M, $[\text{KCl}] = 0,25$ M. a) -0,178, b) 0,072, c) 0,097, d) 0,122, e) 0,147, f) 0,172 e g) 0,197 V vs EPH.

Fig. 28: Voltamogramas cíclicos do [Fe-4-TPyP(ORc)] (2,7 mM) em HCl 0,1 M, [KCl]=0,25, T=25 °C.

polinuclear de ferro e rutênio é, aparentemente, semelhante ao da ferro porfirina, se analisarmos a faixa de 350 a 600 nm. Pode-se notar o desaparecimento da banda em 399 nm e o surgimento de uma banda em 429 nm à medida que potenciais mais catódicos são aplicados (faixa de 0,4 a -0,2 V vs EPH), e um ponto isosbéstico em 414 nm. Se compararmos os espectros da figura 29A e da figura 27, podemos observar o crescimento de uma banda em torno de 470 nm. O Ru(II)A apresenta uma banda em 432 nm (fig. 29B), mas sua absortividade é muito menor que na porfirina polinuclear (fig. 29A).

Contudo, a reação redox neste complexo não é muito reversível, havendo uma diminuição progressiva na absorbância em 430 nm à medida que se efetuam vários ciclos de oxidação e redução. Além disso, a reação de oxiredução não apresenta comportamento Nernstiano e o potencial padrão aparente do sistema (aproximadamente 0 V vs EPH), encontra-se deslocado catodicamente cerca de 200 mV. Este parece sugerir a existência de uma resistência na cela, que reduz o potencial efetivo aplicado ao eletrodo de trabalho. A banda que aparece em 290 nm e a diminuição da absortividade em 210 nm durante a redução, pode ser atribuída ao Ru(II)A comparando-se os espectros das figuras 29 A e B. O desvio do comportamento Nernstiano sugere que os potenciais redox da

Fig. 29: A) Espectroeletróquímica do $\text{Na}_4\{\text{Fe-4-TPyP}[\text{Ru}(\text{edta})]_4\}$ (0,27 mM + 6,7 mM de $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$) em tampão acetato 0,05 M, pH=4,5, $[\text{KCl}]=0,5$ M. a) -0,178, b) -0,028, c) -0,003, d) 0,022, e) 0,072, f) 0,172 e g) 0,422 V vs EPH.

B) Espectroeletróquímica do $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$, nas mesmas condições acima citadas.

ferro e dos Ru(edta) periféricos são muito próximos, fazendo com que os dois equilíbrios de oxiredução ocorram paralelamente.

VII.3- (4-TPYP[Ru(NH₃)₅]₃)

A análise dos dados de espectroeletroquímica da porfirina livre polimetalada pode nos fornecer informações valiosas sobre o grau de interação entre os sítios metálicos periféricos, pois neste caso somente os complexos de pentaaminrutênio são eletroativos na faixa de 1,0 a -0,5 V vs EPH. Nota-se que a medida que o complexo é reduzido, ocorre uma diminuição gradual da absortividade molar da banda Soret, com concomitante aumento de absortividade na faixa acima de 430 nm (fig. 30).

A resposta ao potencial aplicado é Nernstiano e monoelétrônico, indicando que as alterações espectrais observadas não são devidas à redução do anel porfínico (multieletrônica), mas dos rutênios periféricos. Além disso este resultado concorda com aquele obtido por voltametria cíclica, isto é, as interações entre os complexos de pentaaminrutênio periféricos são fracas. O potencial formal

de oxiredução obtido por espectroeletroquímica (0,33 V vs EPH) concorda com o potencial de meia onda obtido por voltametria cíclica ($E_{1/2}=0,33$ V), indicando que a reação redox é reversível.

Fig. 30: Espectroeletroquímica do $[4\text{-TPyP(RuA}_5)_3]\text{Cl}_6$ (cerca de 0,1 mM) em KCl 0,1 N. a) 0,522, b) 0,347, c) 0,322, d) 0,297 e e) -0,078 V vs EPH. Em detalhe, deconvolução do espectro do complexo reduzido por funções bigaussianas.

VIII - TESTES EXPLORATÓRIOS DE CATALISE

Com o intuito de verificar a atividade catalítica da ferro porfirina polimetallada com respeito à redução do oxigênio molecular, foram obtidos voltamogramas cíclicos em atmosfera de nitrogênio e oxigênio, conforme ilustrado na figura 31. Comparando as duas séries de voltamogramas, podemos notar que as ondas catódicas da ferro porfirina polimetallada, na faixa de potencial correspondente à redução da $Fe^{III}P$, são significativamente intensificadas. As ondas anódicas, ao contrário, sofrem uma pequena diminuição de intensidade. O aumento da corrente se deve à redução do oxigênio molecular, evidenciando a atividade catalítica do $\{Fe^{III}-4-TPyP[Ru^{II}(edta)]_4\}^{+4}$, por meio de um mecanismo do tipo EC^{**} .

Além das porfirinas polimetalladas apresentarem solubilidade e atividade catalítica para redução de oxigênio em meio aquoso, os estudos preliminares indicaram a ocorrência de efeitos supramoleculares.²¹ A ferro porfirina polinuclear apresenta uma molécula de ferro porfina, que é o sítio ativo (monoeletrônico). Além disso, existem ligados covalentemente ao anel porfínico mais quatro complexos de rutênio, que podem sofrer reações de oxi-redução reversivelmente. Esses complexos estão dispostos em

Fig. 31: Voltamogramas cíclicos do $\text{Na}_4\{\text{Fe}-4\text{-TPyP}[\text{Ru}(\text{edta})]_4\}$ (1,5 mM + 1,0 mM de $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$) em atmosfera de nitrogênio (esquerda) e oxigênio (direita). Tampão acetato 0,05 M, $\text{pH}=4,5$, $[\text{NaTFA}]=0,25$ M, $T=25$ $^{\circ}\text{C}$.

posições e distâncias adequadas na molécula, para transferirem elétrons par o sítio cataliticamente ativo, possibilitando a redução multieletrônica do oxigênio molecular. Assim, os complexos de rutênio periféricos agem como reservatórios de elétrons, transferindo-os para o íon ferro coordenado à porfirina, quando solicitados.

Vários experimentos exploratórios, em diferentes concentrações de catalisador, e oxigênio foram realizados. Em concentrações da porfirina polimetallada superiores a 1 mM, a onda de redução, centrada em potenciais próximos a da onda catódica do FeP, é equivalente a quatro vezes àquela esperada para a redução monoeletrônica do oxigênio molecular, indicando a participação de 4 elétrons. Em baixas concentrações (p.ex. 10^{-2} mM) observa-se um efeito cooperativo entre os íons metálicos central e periféricos, com deslocamento da onda de redução do oxigênio molecular, para valores de potencial intermediários.

O sistema, sem dúvida é bastante interessante, e exige um estudo mais aprofundado, previsto nas etapas futuras de nossos trabalhos.

IX- CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese das porfirinas polimetaladas foi dificultada pela incompatibilidade de solubilidade entre a porfirina e o complexo de rutênio. Infelizmente, todos os solventes nos quais o 4-TPYP ou seu complexo metálico sejam solúveis, são ácidos, tornando as piridinas protegidas devido à protonação.

A síntese do $\{Fe-4-TPYP[Ru(edta)]_4Cl\}$ foi possível graças à grande reatividade e estabilidade do $[Ru(III)(edta)(H_2O)]$ em meio aquoso. Por outro lado, a obtenção do derivado do 4-TPYP com pentaaminrutênio foi extremamente trabalhosa, devido à susceptibilidade do $[Ru(II)(NH_3)_5(H_2O)]$ a oxidação e às dificuldades encontradas na purificação. O método de síntese do $\{4-TPYP[Ru(NH_3)_5]_4\}$ necessita ser melhorado e a síntese das metaloporfirinas derivadas com pentaaminrutênio desenvolvida.

A análise dos espectros uv-vis das porfirinas polimetaladas oxidadas não oferece informações que ajudem a caracterizar a formação das ligações Ru-pyP. Os espectros dos compostos reduzidos, contudo, apresentam uma banda característica atribuída à transição de transferência de

carga Ru(II)--->py, além das bandas da porfirina. A espectroeletroquímica foi uma ferramenta importante para melhor caracterizar aquela banda, pois utilizando esta técnica pudemos acompanhar o aparecimento e desaparecimento da banda TC Ru(II)-pyP, à medida que o equilíbrio redox foi sendo deslocado no sentido da formação do complexo reduzido ou oxidado, respectivamente. A validade desta atribuição precisa ser confirmada com o auxílio de outras técnicas, como por exemplo espectroscopia Raman ressonante.

As interações entre os complexos periféricos e o anel porfínico devem ser de caráter σ . Este se reflete no deslocamento hipsocrômico e diminuição da absortividade das bandas Soret do $\{Fe-4-TPYP[Ru(edta)]_4\}$ e $\{4-TPyP[Ru(NH_3)_6]_3\}$ reduzidos, respectivamente. A diminuição da intensidade da banda Soret pode ser atribuída a uma diminuição do vetor momento de transição em consequência do aumento da densidade eletrônica na periferia do anel, quando os rutênios periféricos são reduzidos.

As similaridades entre os perfis dos espectros eletrônicos dos íons $4-TPYP[Ru(NH_3)_6]_3$ e $\{Fe-4-TPYP[Ru(edta)]_4\}$ em relação a porfirina e ferro porfirina, respectivamente, não deixam dúvidas de que o espectro das porfirinas polimetalladas são controladas pelas

microsimetrias locais dos cromóforos ao invés da simetria global da molécula. Este resultado não é surpreendente pois existe pequena interação entre os orbitais π . Os complexos de (piridina)rutênio periféricos estão praticamente isolados do anel porfínico devido a ortogonalidade entre os planos da porfina e das piridinas.

A voltametria cíclica foi, sem dúvida, a técnica mais adequada para caracterizar as porfirinas polimetaladas. Pudemos observar a formação e dissociação da ligação (edta)Ru-pyP no caso do íon $\{Fe-4-TPyP[Ru(edta)]_4\}$, utilizando esta técnica. O aparecimento de um par de ondas reversíveis com $E_{1/2}=0,11$ V vs EPH no voltamograma do $\{Fe-4-TPyP[Ru(edta)]_4\}$, na mesma faixa de potenciais redox dos complexos de Ru(edta) com piridinas, sugere a existência de tais complexos na molécula da ferro porfirina polimetalada. No entanto, o desaparecimento gradual daquela espécie e o concomitante crescimento da onda referente ao Ru(II)S, no experimento utilizando dmsO como sequestrante, parece não deixar margem à dúvidas de que íons Ru(edta) estão ligados às piridinas da porfirina.

As porfirinas são aceptores eletrônicos. Os potenciais redox dos complexos de rutênio periféricos em ambos os casos estão deslocados anodicamente com relação aos potenciais

redox dos respectivos complexos de piridina, e as bandas de transferência de carga dos complexos reduzidos estão deslocadas para regiões de menor energia, de modo análogo aos complexos de $\text{Ru}(\text{edta})$ e $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5$ com piridinas para substituídas. O Ru(II)(edta) , contrariando nossas expectativas, apresenta caráter retrodoador tão intenso quanto o pentaaminrutênio(II).

O comportamento Nernstiano do íon $\{4\text{-TPYP}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\}_3^{+*}$ na voltametria cíclica e na espectroeletroquímica é um forte indício de que os grupos pentaaminrutênio periféricos interagem fracamente. Contudo não podemos considerá-los totalmente isolados. Mesmo não havendo desdobramento dos potenciais redox, pode existir um grau de recobrimento orbital suficiente para que as transferências de elétrons entre os sítios periféricos tenha um elevado grau de adiabaticidade.

As transferências de elétrons entre os sítios periféricos sem dúvida são dificultadas devido a grande distância que os separa. Contudo, na ferro porfirina polinuclear existe um outro sítio eletroativo, localizado no centro geométrico da molécula. Neste caso, existe uma maior probabilidade de que as transferências eletrônicas entre os complexos de rutênio para o ferro e vice-versa sejam

adiabáticas. Esta hipótese aliada ao fato de que as ferro porfirinas são os sítios ativos de várias moléculas biológicas, as torna potencialmente promissoras como catalisadores redox multieletrônicos ou como modelos do citocromo c oxidase e da clorofila. Os resultados exploratórios obtidos para a redução do oxigênio molecular parecem confirmar nossas expectativas.

APENDICE

I- Dedução da equação 1.

Considerando-se as reações de formação e isomerização abaixo,

$$K = \frac{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{dmsO})]}{[\text{RuA}][\text{dmsO}]} \quad (\text{eq. 1}) \quad \text{e} \quad K_1 = \frac{[\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}]}{[\text{Ru}^{\text{III}}\text{S}]} \quad (\text{eq. 2})$$

$$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{dmsO})] = [\text{Ru}^{\text{III}}\text{S}] + [\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}] \quad (\text{eq. 3})$$

$$[\text{Ru}^{\text{III}}\text{A}] = [\text{Ru}_T] + [\text{Ru}^{\text{III}}\text{S}] + [\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}] \quad (\text{eq. 4})$$

Substituindo as equações 3 e 4 na equação 1,

$$\frac{[\text{Ru}_T]}{[\text{Ru}^{\text{III}}\text{S}]} = \frac{1 + K_1}{K[\text{dmsO}]} + (1 + K_1) \quad (\text{eq. 5})$$

II- Dedução do mecanismo catalítico, equação 12.

Considerando-se o mecanismo abaixo,

$$\frac{dP}{dt} = k_3 [\text{Ru}^{III}\text{S}] [\text{Ru}^{II}\text{A}] \quad (\text{eq. 6})$$

Aplicando-se a condição de estado estacionário para $[\text{Ru}^{III}\text{S}]$

$$\frac{d[\text{Ru}^{III}\text{S}]}{dt} = 0$$

$$0 = k_1 [\text{Ru}^{III}\text{A}] [\text{dmso}] - k_2 [\text{Ru}^{III}\text{S}] - k_3 [\text{Ru}^{III}\text{S}] [\text{Ru}^{II}\text{A}] \quad (\text{eq. 7})$$

$$[\text{Ru}^{III}\text{S}] = \frac{k_1 [\text{Ru}^{III}\text{A}] [\text{dmso}]}{k_2 + k_3 [\text{Ru}^{II}\text{A}]} \quad (\text{eq. 8})$$

$$[\text{Ru}^{III}_T] = [\text{Ru}^{III}\text{S}] + [\text{Ru}^{III}\text{A}] \quad (\text{eq. 9})$$

$$[\text{Ru}_T] = [\text{Ru}^{II}\text{A}] + [\text{Ru}^{II}\text{S}] + [\text{Ru}^{III}\text{A}] + [\text{Ru}^{III}\text{S}] \quad (\text{eq. 10})$$

Denominando $[\text{Ru}^{II}\text{S}]$ de P,

$$P_{\text{eq}} - P = [\text{Ru}^{II}\text{A}] + [\text{Ru}^{III}_T] \quad (\text{eq. 11})$$

Substituindo a equação 8 na equação de balanço de massa,

$$P_{\infty} - P = [Ru^{III}A] + [Ru^{III}A] + \frac{k_1[Ru^{III}A][dmsol]}{k_2 + k_3[Ru^{III}A]} \quad (\text{eq. 12})$$

$$[Ru^{III}A] = \frac{[Ru^{III}T](k_2 + k_3[Ru^{III}A])}{k_2 + k_3[Ru^{III}A] + k_1[dmsol]} \quad (\text{eq. 13})$$

Substituindo a equação 13 na equação 8,

$$[Ru^{III}S] = \frac{k_1[dmsol][Ru^{III}T](k_2 + k_3[Ru^{III}A])}{(k_2 + k_3[Ru^{III}A])(k_2 + k_3[Ru^{III}A] + k_1[dmsol])}$$

$$[Ru^{III}S] = \frac{k_1[dmsol][Ru^{III}T]}{k_2 + k_3[Ru^{III}A] + k_1[dmsol]} \quad (\text{eq. 14})$$

Substituindo-se as equações 10 e 14 na equação 6,

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_1 k_3 [dmsol] [Ru^{III}T] (P_{\infty} - P - [Ru^{III}T])}{k_2 + k_3 (P_{\infty} - P - [Ru^{III}T]) + k_1 [dmsol]} \quad (\text{eq. 15})$$

Integrando-se a equação 15,

$$-(k_2 + k_1 [dmsol]) \ln(P_{\infty} - P - [Ru^{III}T]) + k_3 P = k_1 k_3 [dmsol] [Ru^{III}T] . t + C \quad (\text{eq. 16})$$

III- Dedução da equação de Nernst aplicado à espectroeletroquímica.

Considerando-se o equilíbrio de oxi-redução,

E aplicando-se a equação de Lambert-Beer, para as espécies reduzida e oxidada,

$$A_{\text{ox}} = \epsilon_{\text{ox}} C \quad (\text{eq. 17}) \quad \text{e} \quad A_{\text{red}} = \epsilon_{\text{red}} C \quad (\text{eq. 18})$$

$$A = \epsilon_{\text{ox}} C_{\text{ox}} + \epsilon_{\text{red}} C_{\text{red}} \quad (\text{eq. 19})$$

$$C = C_{\text{ox}} + C_{\text{red}} \quad (\text{eq. 20})$$

onde: A_{ox} = absorvância da espécie oxidada

A_{red} = absorvância da espécie reduzida

A = absorvância da mistura oxi-red

C = conc. total da espécie eletroativa

ϵ_{ox} = absorvividade molar da espécie oxidada

ϵ_{red} = absorvividade molar da espécie reduzida

Substituindo a equação 20 na 19 e rearranjando,

$$C_{\text{red}} = \frac{A - C\epsilon_{\text{ox}}}{\epsilon_{\text{red}} - \epsilon_{\text{ox}}} \quad (\text{eq. 21})$$

Substituindo a equação 21 na 20 e rearranjando,

$$C_{\text{ox}} = \frac{CE_{\text{red}} - A}{E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}} \quad (\text{eq. 22})$$

Substituindo as equações 21 e 22 na equação de Nernst,

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{CE_{\text{red}} - A}{A - CE_{\text{ox}}} \quad (\text{eq. 23})$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01- "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds",
G.A. Melson (editor), Plenum Press, New York, 1979.
- 02- F. Ascoli, M.R. Rossi Fanelli e E. Antonini, "Methods in
Enzymology", S.P. Colowick e N.D. Kaplan (editores),
Academic Press, New York, vol. 76 (Hemoglobins),
pág. 72-87, 1981
- 03- P. Rothmund, J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 2010.
- 04- P. Rothmund, J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 625.
- 05- P. Rothmund, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2912.
- 06- G.M. Badger, R.A. Jones e R.L. Laslett,
Aust. J. Chem., 1964, 17, 1028.
- 07- A.D. Adler, F.R. Longo e W. Shergalis,
J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 3145.
- 08- A.D. Adler, L. Sklar, F.R. Longo, J.D. Finarelli e
M.G. Finarelli, J. Heterocyclic Chem., 1968, 5, 669.
- 09- F.R. Longo, M.G. Finarelli e J.B. Kim,
J. Heterocyclic Chem., 1969, 6, 927.
- 10- N. Datta-Gupta e T.J. Bardos,
J. Heterocyclic Chem., 1966, 3, 495.
- 11- J.B. Kim, J.J. Leonard e F.R. Longo,
J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 3986.
- 12- F.R. Longo, E.J. Thorne, S. Dym e A.D. Adler,
J. Heterocyclic Chem., 1975, 12, 1305.

- 13- R.G. Little, J.A. Anton, P.A. Loach e J.A. Ibers,
J. Heterocyclic Chem., 1975, 12, 343.
- 14- J.B. Kim, A.D. Adler e F.R. Longo, "The Porphyrins",
D. Dolphin (editor), Academic Press, New York, vol. I,
pág. 85-100, 1979.
- 15- J.S. Lindsey, I.C. Shreiman, H.C. Hsu, P.C. Kearney e
A.M. Marguerrettaz, J. Org. Chem., 1987, 52, 827.
- 16- D. Ostfeld e M. Tsutsui, Acc. Chem. Res., 1974, 7, 52.
- 17- J.W. Buckler, "The Porphyrins", D. Dolphin (editor),
Academic Press, New York, vol. I, pág. 390-474, 1979.
- 18- W.R. Scheidt, "The Porphirins", D. Dolphin (editor),
Academic Press, New York, vol. III, pág. 463-511, 1979.
- 19- E.B. Fleischer, E.I. Choi, P. Hambright e A. Stone,
Inorg. Chem., 1964, 3, 1284.
- 20- A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas e J.B. Kim,
J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 2443.
- 21- P. Hambright e E.B. Fleischer,
Inorg. Chem., 1970, 9, 1757.
- 22- P. Hambright, J. Gore e M Burton,
Inorg. Chem., 1976, 15, 2314.
- 23- H.W. Whitlock Jr., R. Ranauer, M.Y. Dester e B.K. Bower,
J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 7485.
- 24- M. Bhatti, W. Bhatti e E. Mart,
Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1972, 8, 133.
- 25- J.E. Falk, "Porphirins e Metalloporphirins", Elsevier
Scient. Publ., Amsterdam, 1964.
- 26- J.H. Fuhrhop, Angew. Chem., 1974, 13, 321.

- 27- "The Porphirins", D. Dolphin (editor), Academic Press,
New York, vol. III, 1979.
- 28- M. Gouterman, J. Mol. Spectroscopy, 1961, 6, 138.
- 29- H.C. Longuet-Higgins, C.W. Rector e J.R. Platt,
J. Chem. Phys., 1950, 18, 1174.
- 30- M.F. Perutz, H. Muirhead, J.M. Cox e L.C.G. Goaman,
Nature (London), 1968, 228, 29.
- 31- M.F. Perutz, Nature, 1970, 228, 726.
- 32- R.D. Gray e Q.H. Gibson, J. Biol. Chem., 1971, 246, 5176.
- 33- T. Nakamura , Y. Sugita e S. Bannai,
J. Biol. Chem., 1973, 248, 4119.
- 34- Y. Sugita, S. Bannai, Y. Yoneyama e T. Nakamura,
J. Biol. Chem., 1972, 247, 6092.
- 35- D. Koshland, G. Nemety e D. ilmer,
Biochem., 1968, 5, 365.
- 36- J. Monod, J. Wyman e J.P. Changeaux,
J. Mol. Biol., 1965, 12, 88.
- 37- M.F. Perutz, J.E. Ladner, S.R. Simon e C. Ho,
Biochem., 1974, 13, 2163.
- 38- M.F. Perutz, A.R. Forsht, S.R. Simon e G.C.K. Roberts,
Biochem., 1974, 13, 2174.
- 39- M.F. Perutz, E.J. Heidner, J.E. Ladner J.C. Beethstone,
C. Ho e E.F. Slade, Biochem., 1974, 13, 2187.
- 40- K.N. Suslick e T.J. Reinert, J. Chem. Ed., 1985, 62, 974.
- 41- J.P. Collman, J.I. Brauman, T.J. Collins, B.L. Iverson,
G. Lang, R.B. Pettman, J. Sessler e M.A. Walters,
J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 3038.

- 42- J.P. Collman, J.I. Brauman, B.L. Iverson,
J.L. Sessler, R.M. Morris e Q.H. Gibson,
J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 3052.
- 43- K.S. Suslik e M.M. Fox,
J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 3707.
- 44- T. Hashimoto, R.L. Dyer, M.J. Crossley, J.E. Baldwin e
F. Basolo, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 2101.
- 45- M. Momenteau e D.L. Lavalette,
J. Am. Chem. Soc. Comm., 1982, 341.
- 46- D. Lexa, M. Momenteau, J.M. Saveant e F. Xu,
Inorg. Chem., 1986, 25, 4857.
- 47- C. Gueutin, D. Lexa, M. Momenteau, J.M. Saveant e F. Xu,
Inorg. Chem., 1986, 25, 4294.
- 48- E.I. Ochiai, "Bioinorganic Chemistry", Allyn & Bacon,
Inc., Boston, pág. 125-167, 1977.
- 49- R.A. Scott, A.G. Mauk e H.B. Gray,
J. Chem. Ed., 1985, 62, 932.
- 50- J.T. Groves, J. Chem. Ed., 1985, 62, 928.
- 51- F.P. Guengerich e T.L. Macdonald,
Acc. Chem. Res., 1984, 17.
- 52- J.H. Dawson e K.S. Eble, Advances in Inorg. Bioinorg.
Mechenisms, 1986, 4, 164.
- 53- A. Harriman, "Photogeneration of Hydrogen", A. Mills
(editor), Academic Press, London, 1982.
- 54- "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy",
J.S. Conolly (editor), Academic Press, New York, 1981.

- 55- J.R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter e M.C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, 44, 83.
- 56- M. Calvin, I. Willner, C. Laane e J.W. Otvos, *J. Photochem.*, 1981, 17, 195.
- 57- D. Ahrland, N.R. Davies e J. Chatt, *Quart. Rev.*, 1958, 12, 265.
- 58- R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3533.
- 59- F. Basolo e R.G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions", John Wiley, 2^a ed., 1967.
- 60- L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, 3^a ed., 1960.
- 61- P.C. Ford, *Coord. Chem. Rev.*, 1970, 5, 75.
- 62- H. Taube e J.R. Endicott, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 4984.
- 63- H. Taube e J.R. Endicott, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 1686.
- 64- P. Ford, F.P. Rudd, R. Gaunder e H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1187.
- 65- T. Matsubara e P.C. Ford, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 1107.
- 66- H.S. Lim, D.J. Barclay e F.C. Anson, *Inorg. Chem.*, 1972, 11, 1460.
- 67- A.D. Allen e C.V. Senoff, *Chem. Commun.*, 1965, 621.
- 68- H. Taube, *Pure & Appl. Chem.*, 1979, 51, 901.
- 69- P.A. Lay, R.H. Magnuson e H. Taube, *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 2848.
- 70- C. Creutz e H. Taube, *J. Am. Chem. Soc. Commun.*, 1969, 91, 3988.

- 71- S.B. Piepho, E.R. Krausz e P.N. Schatz,
J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 2996.
- 72- J. Ko e M.J. Ondrechen,
J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 6161.
- 73- B.B. Bunker, R.S. Drago, D.N. Hendrickson, R.M. Richman
e S.L. Kessel, J. Am. Chem Soc., 1978, 100, 3805.
- 74- M.B. Robin e P. Day,
Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1967, 10, 247.
- 75- T. Matsubara e C. Creutz, Inorg. Chem., 1979, 18, 1956.
- 76- H. Ogino e M. Shimura,
Adv. Inorg. Bioinorg. Mechanisms, 1986, 4, 107.
- 77- H.C. Bajaj e R. van Eldik, Proceedings of XXVI ICCC
(Portugal), 1988, B23.
- 78- D. Feng e M.D. Ryan, Inorg. Chem., 1987, 26, 2480.
- 79- M.H. Barley, M.R. Rhodes e T.J. Meyer,
Inorg. Chem., 1987, 26, 1746.
- 80- T. Kuwana, J. Electroanal. Chem., 1978, 88, 299.
- 81- A. Bettelheim, R.J.H. Chan e T. Kuwana,
J. Electroanal. Chem., 1980, 110, 93.
- 82- A. Bettelheim e T. Kuwana, Anal. Chem., 1979, 51, 2257.
- 83- R.J.H. Chan, Y.D. Su T. Kuwana,
Inorg. Chem., 1985, 24, 3777.
- 84- P.A. Forshey e T. Kuwana, Inorg. Chem., 1983, 22, 699.
- 85- J.P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C.
Koval e F.C. Anson, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 6027.
- 86- C.K. Chang, H.Y. Liu, I. Abdalmuhdi,
J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 2725.

- 87- R.G. Wollmann e D.N. Hendrickson,
Inorg. Chem., 1977, 16, 3079.
- 88- E.S. Schmidt, T.S. Calderwood e T.C. Bruice,
Inorg. Chem., 1986, 25, 3718.
- 89- C. Franco e G. McLendon, Inorg. Chem., 1984, 23, 2370.
- 90- A.D. Joran, B.A. Leland, G.G. Geller, J.J. Hopfield e
P.B. Dervan, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6090.
- 91- J.M. Lehn, Angew. Chem., 1988, 27, 89.
- 92- E.B. Fleischer, Inorg. Chem., 1962, 1, 493.
- 93- C.G. Kuehn e H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 689.
- 94- Y. Oshino, T. Uehiro e M. Saito,
Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, 52, 1060.
- 95- H.E. Toma, "Influência das Interações de Transferência
de Elétrons no Comportamento dos Complexos de Penta-
aminrutênio(II) e de Pentacianoferrato(II) com Ligantes
Insaturados", Tese de Doutorado (IQ-USP), 1974.
- 96- C.D. Ritchie e W.F. Sager,
Prog. Phys. Org. Chem., 1964, 2, 323.
- 97- N.E. Katz, C. Creutz e N. Sutin,
Inorg. Chem., 1988, 27, 1687.
- 98- A. Albert, "Heterocyclic Chemistry", The Athlone Press,
London, 2ª ed., 1968.
- 99- G.A. Mabbot, J. Chem., Ed., 1983, 60, 697.
- 100- R.S. Nicholson e I. Shain, Anal. Chem., 1964, 36, 706.
- 101- R.S. Nicholson e I. Shain, Anal. Chem., 1965, 37, 178.
- 102- R.S. Nicholson e I. Shain, Anal. Chem., 1965, 37, 190.
- 103- R.S. Nicholson, Anal. Chem., 1965, 37, 1351.

- 104- D.S. Polcyn e I. Shain, *Anal. Chem.*, 1966, 38, 370.
- 105- D.S. Polcyn e I. Shain, *Anal. Chem.*, 1966, 38, 376.
- 106- C.P. Andrieux, C. Blocman, J.M.D. Bouchiat, F.M. Halla,
e J.M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 113, 19.
- 107- A. Yeh, N. Scott e H. Taube,
Inorg. Chem., 1982, 21, 2542.
- 108- T. Matsubara e C. Creutz,
J. Am. Chem. Soc. Commun., 1978, 100, 6255.
- 109- H.E. Toma, C.J. Cunha e C. Cipriano,
Inorg. Chim. Acta, 1988, 154, 63.
- 110- J.A. Baumann, D.J. Salmon, S.T. Wilson, T.J. Meyer e
E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 3342.
- 111- H.E. Toma e A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 176.
- 112- H.E. Toma, P.R. Auburn, E.S. Dodsworth, M.N. Golovin e
A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 4257.
- 113- W.R. Heineman, *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 305.
- 114- W.R. Heineman, F.M. Hawkridge e H.N. Blount,
"Electro analytical Chemistry", A.J. Bard (editor),
Marcel Dekker, New York, vol 13, pág. 1-104, 1984.