Universidade de São Paulo
Instituto de Química

*Porfirinas Pentacianoferrato e
Estruturas Supramoleculares
Auto-organizadas*

Dissertação de Mestrado

Herbert Winnischofer

Koiti Araki
Orientador

São Paulo
2000

“Porfirinas Pentacianoferrato e Estruturas Supramoleculares Auto-Organizadas”.

HERBERT WINNISCHOFER

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS - ÁREA: QUÍMICA INORGÂNICA

Aprovada por:

Prof. Dr. KOITI ARAKI
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. SUSANA INÊS CÓRDOBA DE TORRESI
IQ - USP

Prof. Dr. MARCO AURÉLIO DE PAOLI
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
20 DE DEZEMBRO DE 2000.

Para Sheila

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para conclusão do presente trabalho, especialmente

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

À minha família, especialmente meu pai, por todo o apoio

Ao Prof. Henrique E. Toma pela inspiração e sugestões

Ao Fabio Siviero e Engelmann, pela amizade e correções deste trabalho

Aos colegas de grupo Anamaria, Engelmann, Sergio, Vagner, Sofia, Reginaldo, Gregoire, Fauze, Francisca, Makoto, Pellegrino, Izilda, Sergio Toma, Luis Fernando, Antônio, Márcio, Hélio, Amanda e Rebeca pela amizade e ajuda em todos os momentos.

Ao Pellegrino pelas amostras de piridilporfirinas.

Ao Prof Hercílio Rechenberg e ao Lab. de Materiais Magnéticos / IF-USP, a Lídia e ao Lab. de Lesões em Biomoléculas / IQ-USP e ao Guilherme e ao Lab. de Espectroscopia Molecular / IQ-USP pela obtenção de dados e discussões.

Aos Profs. Oswaldo Sala, Márcia L. A. Temperini e Suzana I. C. Torresi pelos conhecimentos transmitidos

Aos Profs. Gianluca C. Azzellini e Neyde Y. M. Iha pelas críticas e sugestões.

Ao Valdemir M. Carvalho pelo apoio em informática

Aos colegas Ricardo, Cesar e Glaucia pela amizade

Ao Paulinho e ao Carlos pelo excelente suporte técnico

À Alzilene e Ivone e aos membros do B2T pela convivência e amizade

À CNPq e a FAPESP pelo suporte financeiro

Ao Fundo Bunka de Pesquisa Banco Sumitomo pelo auxílio a pesquisa (2000)

Ao Instituto de Química pelo apoio institucional.

Índice

Abreviaturas	i
Relação de Figuras	ii
Relação de Tabelas	vii
Resumo	viii
Abstract	ix
I. Introdução	
I.1 Química Supramolecular	1
I.2 Sistemas Químicos Integrados	5
I.3 Eletrodos Quimicamente Modificados	10
I.4 O Azul da Prússia	16
I.5 Eletrodos Modificados com Filmes de Azul da Prússia	21
I.6 Aplicação dos Materiais de Azul da Prússia	26
I.7 Filmes de Pentacianoferratos e Porfirinas Supramoleculares	30
II. Objetivo	35
III. Experimental	
III.1 Reagentes e Solventes	36
III.2 Equipamentos e Métodos	36
IV. Síntese da PPCF e Preparação dos Eletrodos Modificados	
IV.1 Síntese da PPCF	39
IV.2 Preparação dos materiais análogos ao Azul da Prússia	43
IV.3 Preparação dos eletrodos de PPCF/Ni em pasta de carbono	44
IV.4 Preparação dos eletrodos de Ni modificados com PPCF	45

V. Propriedades da PPCF e dos Materiais do tipo Azul da Prússia	
V.1 Espectros de Massa – Electrospray	48
V.2 Back-bonding, efeito mesomérico e indutivo	58
V.3 Espectros eletrônicos	61
V.4 Espectroscopia Raman ressonante e no Infravermelho	66
V.5 Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe	74
VI. Propriedades dos Eletrodos Modificados com PPCF/Ni	
VI.1 Filmes de PPCF/Ni	84
VI.2 Eletroquímica dos eletrodos modificados com PPCF/Ni	87
VI.3 Impedância eletroquímica	98
VI.4 Fotocorrente – Fotocatálise	103
VII. Considerações Finais	108
VIII. Referências	110
Curriculum Vitae	

Abreviaturas

bipy	=	2,2'-bipiridina
bpz	=	bipirazina
3-CNpy	=	3-cianopiridina (A)
4-CNpy	=	4-cianopiridina (B)
dmsO	=	dimetilssulfóxido
edta	=	ácido etildicarboxitetraamino
EQM	=	Eletrodos Quimicamente Modificados
isonic	=	isonicotinamida (C)
ICS	=	Sistemas Químicos Integrados
phen	=	fenantrolina
PPCF	=	meso-{tetrakis-(3-piridilpentacianoferato)}porfirinato (D)
PPCF/Ni	=	PPCF de Ni ²⁺
py	=	piridina
TPPS	=	meso(tetra-4-sulfonatofenil)porfirinato (E)
TPyP	=	Tetrapiridilporfirina
3-TPyP	=	3-tetrapiridilporfirina (F)

Relação de Figuras

- Fig. I.1. Tetrafenilporfirina com quatro substituintes derivados do fulereno. 2
- Fig. I.2. Esquema para reação de self-assembly a partir de complexos "convergentes" e "divergentes" para a formação de uma supermolécula tetramérica. 3
- Fig. I.3. A) "Nonâmero" obtido por Drain e colaboradores por meio da reação de "self-assembly" coordenativa de (4-piridil/fenil)porfirinas. B) Complexos na forma de fitas simples e C) duplas. 4
- Fig. I.4. Esquema para reação de "self-assembly" de um composto formado por cadeias bidimensionais infinitas. 5
- Fig. I.5. Esquema de formação hierárquica de macrossistemas e organismos vivos. 6
- Fig. I.6. A) Estrutura básica da molécula de clorofila. B) Modelo da membrana de tilacóide com vários componentes do sistema fotossintético. C) Diagrama simplificado do sistema fotossintético e potenciais redox. 8
- Fig. I.7. Esquema mostrando uma célula fotoeletroquímica constituída por um eletrodo semicondutor sensibilizado por um corante. A direita é mostrado a estrutura do sensibilizador baseado num complexo trinuclear de rutênio bipyridina. 10
- Fig. I.8. A) Voltamograma cíclico de um eletrodo quimicamente modificado com uma monocamada adsorvida. A concentração superficial (Γ) pode ser obtida pela integração da curva (Q) dividido pelo número de elétrons envolvido no processo redox (n), pela constante de Faraday (F) e pela área do eletrodo (A). B) Voltamograma cíclico em solução. 12
- Fig. I.9. A-B): Curvas voltamétricas derivadas para filmes constituídos de monocamadas onde o sítio redox ocupa posição octaédrica (linha sólida) e de filme de distribuição randômica (tracejada). Os valores do parâmetro W são indicados nas curvas. 14
- Fig. I.10. Efeito de baixa velocidade de transferência eletrônica heterogênea na forma da onda voltamétrica de filmes finos. Os valores indicados nas curvas representam a relação de k_s e v (nfv/RTk_s). 15
- Fig. I.11. Efeito de baixa velocidade de transferência eletrônica homogênea na forma da onda voltamétrica de filmes finos. Os valores indicados nas curvas representam a relação de k'' e v ($Rtk''nfv$). 15
- Fig. I.12. Estruturas do Azul da Prússia [47] propostas por Keggin e Miles [43] para a) $K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$, b) $KFe[Fe^{II}(CN)_6]$, c) $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$ e d) Estrutura resolvida de um monocristal de $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6] \cdot xH_2O$, $x = 14-16$, por Ludi e colaboradores [44,45]. O retículo cúbico de face centrada é formado por íons $Fe^{II/III}$ que ocupam os vértices ($Fe^{II} =$

círculos vazios e Fe^{III} = círculos cheios) e ligante CN^- que ocupam as arestas. Os círculos vazios que ocupam espaços intersticiais das figuras *a* e *b* representam íons K^+ . **18**

- Fig. I.13. Estrutura do sólido análogo do derivado de cádmio do Clatrato de Hofmann - cadeias bidimensionais associadas por interações de van der Waals. Moléculas de benzeno ocupam os espaços formados entre as galerias. **20**
- Fig. I.14. Voltamograma cíclico de um eletrodo modificado com filme de Azul da Prússia, 100 mV.s^{-1} , KCl 0,5 M. **21**
- Fig. I.15. Esquema de um eletrodo modificado com filme de Azul da Prússia polarizado (a esquerda) e após a redução do material (a direita), onde os cátions do eletrólito suporte se difundem para dentro do material. **22**
- Fig. I.16. Voltamogramas cíclicos de um eletrodo modificado com filme de Azul da Prússia em diversos eletrólitos suporte. **24**
- Fig. I.17. Voltamograma cíclico de um eletrodo de níquel modificado com hexacianoferrato, NaNO_3 0.2 M. **25**
- Fig. I.18. Voltamograma cíclico de um eletrodo de níquel modificado com $[\text{Fe}(\text{CN})_4(2,2'\text{-bipy})]$, KNO_3 0,5M. **25**
- Fig. I.19. Esquema mostrando diferentes estados de oxidação do Azul da Prússia e respectivas colorações. A entrada e saída de íons potássio indica a difusão dos cátions do eletrólito suporte dentro da matriz durante o processo redox. **26**
- Fig. I.20. Esquema de uma janela electrocrômica construída com dois eletrodos de ITO recobertos com materiais polícromicos: PANI, WO_3 e Azul da Prússia; depositados em camadas sobrepostas. **27**
- Fig. I.21. A) Modelo do mecanismo de redução tetraeletrônica do O_2 catalisada pelo complexo contendo duas cobaltoporfirinas dispostas cofacialmente. B) Estrutura do Azul da Prússia indicando a posição em que a molécula de O_2 interagiria ao sítio de ferro spin alto. **28**
- Fig. I.22. Estrutura do $\mu\text{-}\{\text{tris}(\text{bpz})\text{rutênio(II)}\}$ hexakis {pentacianoferrato}. **31**
- Fig. I.23. Cluster hexanuclear $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6\text{-}\mu\text{-(pz)}_3\text{-}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\}_3]^{9-}$. **31**
- Fig. I.24. Estrutura do complexo $[\text{Ru}\{\text{bis}(2,2'\text{-bipiridina})(4,4'\text{-dimetilsulfoxido-2,2'\text{-bipiridina}})\}][\text{Fe}(\text{CN})_5]$ e curvas cronofotoamperométricas do eletrodo modificado de níquel em solução A) saturada com N_2 , B) saturada com ar e C) saturada com O_2 . **32**
- Fig. I.25. A) Estruturas da meso-(tetrapiridil-rutenioclorobipiridina)porfirina (ao alto) e da TPPS (a baixo). B) Modelagem molecular do par iônico TPPS (carga 4-) e porfirina tetrarrutenada (carga 4+) obtida no modo semi-empírico MM^+ por meio do software HyperChem v. 6.0. **34**

- Fig. II.1. Estrutura idealizada do íon meso-{tetrakis-(3-piridilpentacianoferrato)}porfirinato. **35**
- Fig. IV.1. Gráfico de concentração (C) vs absorvância (A) da banda MLCT em 421 nm para o complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic}]^{3-}$. **42**
- Fig. IV.2. Imagens obtidas em microscópio Shimadzu AIM-8800 (x50) dos sólidos de: A) PPCF e B) Ni/PPCF. **43**
- Fig. IV.3. Esquema do eletrodo de pasta de carbono. **44**
- Fig. IV.4. Formação do filme de PPCF sobre eletrodo de Ni a partir de ciclagens de potencial a 100 mV.s^{-1} utilizando um eletrodo de Ni em uma solução $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ de PPCF, KNO_3 0,2 mol.dm^{-3} . **46**
- Fig. IV.5. Formação do filme de PPCF por meio galvanostático ($6,7 \text{ mC.cm}^{-2}$) em solução $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ de PPCF. **47**
- Fig. V.1. Espectro de massa ES- de TPPS. Voltagem de cone 30 V. **50**
- Fig. V.2. Espectro de massa ES- de hexacianoferrato(III) de potássio. Voltagem de cone 15 V. **51**
- Fig. V.3. Fig. V.3: Espectro de massa ES- de hexacianoferrato(III) de potássio. Voltagem de cone 40 V. **51**
- Fig. V.4. Espectro de massa ES- de PPCF. Voltagem de cone 15 V. **55**
- Fig. V.5. Espectro de massa ES- da PPCF. Voltagem de cone 40 V. **56**
- Fig. V.6. Orbitais π^* de simetria a_u e b_{2u} . Figura gerada através de cálculo semi-empírico, modo PM3 no software HyperChem v. 6.0. As posições do anel piridínico estão indicados na figura. **58**
- Fig. V.7. Voltametria cíclica a diversas velocidades de varredura de uma solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ de PPCF em KNO_3 0.2 mol.dm^{-3} . **60**
- Fig. V.8. A) espectro eletrônico de Ni(porfirina). Banda B e Q indicadas no gráfico. B) esquema de estados de energia e transições das bandas B e Q para metaloporfirinas (simetria D_{4h}) e ao lado para base livre (simetria D_{2d}). **62**
- Fig. V.9. Espectro eletrônico de uma solução de $1 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ da PPCF em água. No detalhe ($[\text{PPCF}] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) é observado as quatro bandas Q. **63**
- Fig. V.10. Espectros eletrônicos da PPCF em água, em pH 9 e em pH 1. **64**
- Fig. V.11. Espectroeletróquímica em água da PPCF, ($2 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$). No detalhe espectro diferencial da PPCF em -0.1 V e 0.5 V. **65**
- Fig. V.12. Espectro Raman ressonante da PPCF na forma de pó, 6328 Å. É observado o perfil de

- intensas bandas de fluorescência em relação às transições Raman ressonante. **67**
- Fig. V.13. Espectro Raman ressonante da PPCF, 4880 Å. Forte intensificação das bandas Raman ressonante, associadas aos modos normais envolvendo o anel porfirínico. Bandas referentes aos grupos pentacianoferratos não são observadas. **68**
- Fig. V.14. Espectro Raman ressonante da PPCF/Ni, 4880 Å. Forte intensificação das bandas Raman ressonante, associadas aos modos normais envolvendo o anel porfirínico. Bandas referentes aos grupos pentacianoferratos não são observadas. **68**
- Fig. V.15. Coordenadas de simetria dos modos simétricos do anel porfirínico. **69**
- Fig. V.16. Espectro infravermelho do complexo de partida $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$, da 3-TPyP e da PPCF. Os espectros foram obtidos em pastilha de KBr. **72**
- Fig. V.17. Espectro infravermelho dos materiais do tipo Azul da Prússia. Sob as curvas é indicado o metal utilizado na precipitação da PPCF. Os espectros foram obtidos em pastilha de KBr. **73**
- Fig. V.18. Decaimento radioativo de ^{57}Co a ^{57}Fe por meio de reação de captura de elétrons. Esquema dos estados nucleares e a transição de 14,4 keV da espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe . **75**
- Fig. V.19. Distribuição de energia de raios γ . E_D corresponde a energia envolvida no efeito Doppler, E_i energia da transição do estado spin 3/2 para o estado fundamental, e E_r a energia envolvida no recuo. A área assinalada corresponde a região de ressonância. **76**
- Fig. V.20. Esquema da transição de 14,4 keV do ^{57}Fe . a) O deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar. b) Espectro Mössbauer mostrando os dois parâmetros. **78**
- Fig. V.21. Espectro Mössbauer da PPCF. Bórax foi utilizado como matriz. **79**
- Fig. V.22. Espectro Mössbauer de ^{57}Fe de PPCF/ Fe^{III} . Bórax foi utilizado como matriz. As curvas tracejada está associada ao núcleo do tipo 1 e pontilhada ao tipo 2. **82**
- Fig. V.23. Espectro Mössbauer de ^{57}Fe de PPCF/Ni. Bórax foi utilizado como matriz. As curvas tracejada está associada ao núcleo do tipo I e pontilhada ao tipo II. **82**
- Fig. V.24. Espectro Mössbauer de ^{57}Fe de hexacianoferrato(II) e Ni^{2+} . Bórax foi utilizado como matriz. **83**
- Fig. VI.1. Espectro UV-Vis do filme de PPCF/Ni imobilizado sobre eletrodo de Ni. **84**
- Fig. VI.2. Imagem obtida em microscópio óptico (x50) da superfície do eletrodo de níquel após remoção do filme de PPCF. Pontos mais claros indicam corrosão por pit. **85**
- Fig. VI.3. Espectros UV-Vis do filme de PPCF/Ni após tratamento com soluções ácidas e básicas. A composição do filme permanece praticamente inalterada em pH 1 até 9. **85**

- Fig. VI.4. Espectros UV-Vis da PPCF/Mn e PPCF/Zn. **86**
- Fig. VI.5. Voltamograma cíclico de eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF. 100 mV.s^{-1} , KNO_3 0,5 M. **88**
- Fig. VI.6. Voltamograma cíclico de eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF a diversas velocidades de varredura, KNO_3 0,5 M. No detalhe, gráfico da intensidade de pico anódico (I_{pa}) vs velocidade de varredura (V). **90**
- Fig. VI.7. Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo de níquel modificado com PPCF. KNO_3 0,5 M, 25×10^{-3} V, 50×10^{-3} s ; 20 mV/s . **90**
- Fig. VI.8. Voltamograma cíclico do eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF a diversas velocidades de varredura. NaNO_3 0,5 M. **91**
- Fig. VI.9. Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo de níquel modificado com PPCF. NaNO_3 0,5 M, 25×10^{-3} V, 50×10^{-3} s ; 20 mV/s . **91**
- Fig. VI.10. Voltamograma cíclico do eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF a 100 mV.s^{-1} . LiCl 0,5 M. **92**
- Fig. VI.11. Voltamograma cíclico do eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF a 100 mV.s^{-1} . TEAClO_4 0,5 M. **92**
- Fig. VI.12. Voltamograma cíclico do eletrodo de PPCF/Ni em pasta de carbono a diversas velocidades. KNO_3 0,5 M. **95**
- Fig. VI.13. Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo de PPCF/Ni em pasta de carbono. KNO_3 0,5 M, 25×10^{-3} V, 50×10^{-3} s, 2,5 mV/s . **95**
- Fig. VI.14. Voltamograma cíclico do eletrodo de PPCF/Ni em pasta de carbono a diversas velocidades. NaNO_3 0,5 M. **96**
- Fig. VI.15. Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo de PPCF/Ni em pasta de carbono. NaNO_3 0,5 M, 25×10^{-3} V, 50×10^{-3} s, 2,5 mV/s . **96**
- Fig. VI.16. Voltamograma cíclico do eletrodo de PPCF/Ni em pasta de carbono a diversas velocidades. LiCl 0,5 M. **97**
- Fig. VI.17. Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo de PPCF/Ni em pasta de carbono. LiCl 0,5 M, 25×10^{-3} V, 50×10^{-3} s, 2,5 mV/s . **97**
- Fig. VI.18. A) Circuito equivalente de Randles: R_s é resistência da solução, Cdl a capacitância da dupla camada, R_{ct} a resistência de transferência de carga e Z_w a impedância de Warburg. B) Circuito equivalente modificado de Randles com duas linhas de transmissão em paralelo utilizado para descrever filmes de Azul da Prússia em eletrodos de ITO: $Zf1$ e $Zf2$ são impedâncias associadas ao filme e R_u a resistência de não compensação de carga. **99**

Fig. VI.19. Diagramas de Nyquist do eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF/Ni em diversos potenciais. KNO_3 0,5 M, $\Delta E = 5\text{mV}$. A) Faixa de 0 a 1200 Ω Curva a 0 V possui apenas região de saturação. Curvas a 0,35, 0,40 e 0,45 V possuem região de transferência de carga em que R_{ct} diminui com o aumento de potencial. B) Faixa de 0 a 300 Ω – Visualização das regiões de transferência de carga e de saturação das curvas a 0,40 e 0,45 V. **102**

Fig. VI.20. Cronofotoamperograma do eletrodo de níquel modificado com PPCF. $E = 0\text{ V}$. **104**

Fig. VI.21. Cronofotoamperograma do eletrodo de níquel modificado com PPCF em solução KI 0,2M / I_2 0,02M. $E = -0,1\text{ V}$. A partir de 360 s a agitação foi aumentada e em 570 s reduzida para o estado inicial. As variações da linha base devem-se a convecção da solução eletrolítica. **105**

Fig. VI.22. Cronofotoamperograma do eletrodo de níquel modificado com PPCF em solução KI 0,2M / I_2 0,02M. $E = -0,1\text{ V}$, sem agitação. **105**

Fig. VI.23. Mecanismo de fotocatalise na interface semicondutor tipo-p / solução eletrolítica contendo um par redox adequado **106**

Relação de Tabelas

Tabela V.1 - Observação e atribuição dos fragmentos no MS modo ESI- de uma solução 0,5 $\mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ de TPPS.	49
Tabela V.2 - Observação e atribuição dos fragmentos no MS modo ESI- de uma solução 0,5 $\mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ de hexacianoferrato(II) de potássio.	52
Tabela V.3 - Observação e atribuição dos fragmentos no MS modo ESI- de uma solução 0,5 $\mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ de hexacianoferrato (III) de potássio.	52
Tabela V.4 - Observação e atribuição dos fragmentos no MS modo ESI- de uma solução 0,5 $\mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ de $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic}]$.	54
Tabela V.5 - Observação qualitativa do espectro MS no modo ES- de uma solução 0,5 $\mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ de PPCF.	57
Tabela V.6 - $E_{1/2}$ (vs EPH) de alguns complexos de pentacianoferratos(II).	60
Tabela V.7 - MLCT de alguns pentacianoferratos(II).	65
Tabela V.8 - Atribuição do espectro Raman ressonante da PPCF.	70
Tabela V.9 - Frequências de estiramento CN para complexos de pentacianoferratos(II)	71
Tabela V.10 - Deslocamentos isoméricos de alguns complexos de pentacianoferratos(II). Os valores estão mostrados em relação a Fe metálico.	80
Tabela VI.1 - Potenciais de $E_{1/2}$ do eletrodo de Ni modificado com PPCF/Ni em diferentes eletrólitos	93

Resumo

No presente trabalho estão descritas a síntese e as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas da meso-{tetrakis-(3-piridilpentacianoferrato)}porfirinato e dos materiais do tipo Azul da Prússia, obtidos pela reação de “auto-formação” da nova porfirina com íons de metais de transição.

Os novos materiais foram caracterizados por espectroscopia de massa, UV-Vis, Infravermelho, Raman ressonante e Mössbauer de ^{57}Fe , cronoamperometria, voltametria cíclica e de pulso diferencial, espectroscopia de impedância eletroquímica e espectroeletroquímica.

A PPCF foi obtida através da reação do 3-TPyP com $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$, numa mistura de 2,2,2-trifluoroetanol/água. A porfirina supramolecular exhibe propriedades características dos pentacianoferratos, tais como a alta solubilidade em água e formação de sólidos com metais de transição, como Ni^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} . Os resultados espectroscópicos e eletroquímicos confirmaram a coordenação de grupos pentacianoferrato aos resíduos piridínicos da 3-TPyP. Além disso, sugerem uma maior interação por retro-doação π entre a 3-TPyP e o complexo de ferro que no composto análogo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$.

Os materiais do tipo Azul da Prússia foram utilizados como modificadores de eletrodos de níquel e de pasta de carbono. O comportamento eletroquímico desses eletrodos modificados é bastante dependente da solução eletrolítica empregada. Por exemplo, ao se utilizar solução eletrolítica de NaNO_3 no lugar de KNO_3 , os picos se tornam mais largos e menos intensos, indicando que o processo redox está sendo limitado pela difusão dos cátions hidratados no material.

Filmes estáveis e bastante homogêneos da nova porfirina foram gerados galvanostaticamente ($6,7 \text{ mC.cm}^{-2}$) sobre superfícies de níquel. Os eletrodos de níquel modificados com PPCF exibem rápida fotoresposta e uma fotocorrente bastante reprodutível.

Abstract

The present work describes the synthesis and spectroscopic and electrochemical properties of meso-{tetrakis-(3-pyridylpentacyanoferrate)}porphyrin (PPCF) and its Prussian Blue type materials, obtained by self-assembly reaction between the new porphyrin and transition metal ions.

The new materials were characterized by Mass, UV-Vis, Infrared, Resonance Raman, and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, chronoamperometry, cyclic and differential pulse voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and spectroelectrochemistry.

The meso-{tetrakis-(3-pyridylpentacyanoferrate)}porphyrin (PPCF) was obtained by the reaction of 3-TPyP with $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ in a 2,2,2-trifluoroethanol/water solution. The supramolecular porphyrin exhibits characteristic properties of the pentacyanoferrate complexes, such as high solubility in aqueous solutions and formation of highly insoluble solids with transition metal ions, like Ni^{2+} , Zn^{2+} or Fe^{3+} . The spectroscopic and electrochemical data indicated the coordination of the pentacyanoferrate complex to the pyridyl residues of 3-TPyP. They also suggested a stronger π back-bonding interaction between 3-TPyP and the iron complex than in the related compound $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$.

The Prussian Blue type materials were used as nickel and carbon paste electrodes modifiers. The electrochemical behavior is dependent of the electrolyte. For example, when NaNO_3 was used instead of KNO_3 the waves became broad and the intensity decreased, indicating that the charges generated in the redox reactions are compensated by the diffusion of the hydrated cation through the material.

Stable and quite homogeneous films of the new porphyrin were grown galvanostatically (6.7 mC.cm^{-2}) on nickel surfaces. The PPCF nickel modified electrodes exhibited fast photoresponse and a reproducible photocurrent.

I. INTRODUÇÃO

I.1 Química Supramolecular

A química tradicional se preocupa basicamente com o estudo das interações entre os átomos de modo a formar moléculas, com estruturas e propriedades específicas. A química supramolecular é uma decorrência natural desta, mas difere fundamentalmente pois aborda os problemas químicos, principalmente, do ponto de vista das interações entre as moléculas, ou grupos, dispostas de forma organizada no espaço. É uma abordagem mais completa, inspirada na química biológica, onde a organização molecular e as interações intermoleculares desempenham papéis fundamentais. Atualmente é um dos campos que mais acentuadamente vem se desenvolvendo nas ciências químicas.

Os conceitos básicos dessa “nova química” foram divulgados por Lehn [1], que demonstrou a viabilidade da utilização dos conhecimentos químicos ora existentes, no sentido de preparar moléculas com propriedades específicas, tais como reconhecimento molecular, armazenamento de informações e auto-formação (self-assembly) [2], num verdadeiro trabalho de engenharia molecular.

Duas abordagens têm sido adotadas no estudo da química supramolecular: o estudo de (a) supermoléculas e de (b) arranjos supramoleculares. No primeiro caso as moléculas de interesse, contendo duas ou mais subunidades, são concebidas e estudadas de modo a obter novas e interessantes propriedades [3]. No segundo caso, o intuito é preparar fases ou sólidos que contenham os componentes desejados num arranjo tridimensional ordenado, tal que os componentes estejam adequadamente orientados para gerar cavidades e sítios ativos para a ocorrência dos fenômenos de reconhecimento molecular [4] e catálise. A organização molecular também possibilita o aparecimento de outras características marcantes, como a transferência vetorial de elétrons (ou separação de cargas fotoinduzida) e transferência de energia (ou efeito antena), fenômenos essenciais nos processos de conversão da luz solar em energia química e eletroquímica [5,6]. Diferentemente do caso (a) em que os constituintes se encontram unidos por ligações químicas fortes, no caso (b) os componentes da estrutura supramolecular são geralmente mantidas nas suas respectivas posições por meio de ligações fracas.

Porfirinas e seus derivados são uma classe de complexos macrocíclicos, onipresentes em sistemas biológicos, que apresentam importantes propriedades fotofísicas, fotoquímicas e catalíticas. Vários grupos têm se dedicado à preparação de supermoléculas derivadas de porfirinas, ligando covalentemente os componentes desejados por meio de reações orgânicas convencionais [7,8]. Por exemplo Nierengarten e colaboradores [9] prepararam uma supermolécula constituída de um anel porfirínico ligado a quatro fulerenos nas posições *meso* do anel (Fig. I.1), com o intuito de obter uma espécie molecular capaz de mimetizar o processo de separação de cargas que ocorre no sistema fotossintético natural.

Fig. I.1: Tetrafenilporfirina com quatro substituintes derivados do fulereno [9].

A química de coordenação vêm ganhando destaque no campo da química supramolecular, dadas às características favoráveis de seus compostos, como a ocorrência de geometrias diversas e números de coordenação variados, possibilidade de obtenção de supermoléculas por meio de reações de *self-assembly* e a propensão à auto-regeneração das ligações, aliada às propriedades redox, catalíticas e fotoquímicas. A reação de auto-montagem, ou auto-organização (*self-assembly*), coordenativa baseia-se na geração espontânea de uma macromolécula a partir de

complexos menores ou sub-unidades. Por exemplo, Lehn e colaboradores [10] prepararam porfirinas tetraméricas a partir de quatro complexos "divergentes" coordenados a quatro complexos "convergentes" (Fig. I.2). A supermolécula formada contém uma cavidade no centro, que pode ser explorada para reconhecimento molecular [11,12].

Fig. I.2: Esquema para reação de self-assembly a partir de complexos "convergentes" e "divergentes" para a formação de uma supermolécula tetramérica.

Utilizando esta estratégia, Drain e colaboradores [13] prepararam uma molécula constituída de nove anéis porfirínicos dispostos num plano formando uma grade (Fig I.3A). A reação se processa através da reação estequiométrica de 9 complexos de (4-piridil/fenil)porfirinas, na proporção de 1 complexo na forma X (centro), 4 na forma L (cantos) e 4 na forma T (lados), conectados por complexos de Pd. Utilizando este processo é possível a formação de complexos lineares (Fig I.3 B-C), que devem exibir a propriedade de condução eletrônica unidimensional, como em fios moleculares [3,10].

A reação de auto-formação coordenativa partindo-se de dois complexos divergentes levaria a formação de um composto polimérico de cadeia bidimensional ou tridimensional infinita (Fig. I.4). O material resultante mantém as mesmas características dos oligômeros, como a presença de cavidades de dimensões apropriadas para reconhecimento molecular, porém com a possibilidade de serem utilizados na forma de filmes robustos.

Fig. I.3: A) "Nonâmero" obtido por Drain e colaboradores [13] por meio da reação de "self-assembly" coordenativa de (4-piridil/fenil)porfirinas. B) Complexos na forma de fitas simples e C) duplas.

Fig. I.4: Esquema para reação de "self-assembly" de um composto formado por cadeias bidimensionais infinitas.

I.2 Sistemas Químicos Integrados

Como visto no item I.1, os princípios da química supramolecular podem ser utilizados para a preparação de supermoléculas ou arranjos moleculares com propriedades de interesse, como separação de carga fotoinduzida, transferência de energia e reconhecimento molecular. Contudo, esses dispositivos moleculares não podem por si executar funções mais complexas, a não ser que façam parte de sistemas mais elaborados, isto é, que estejam imobilizados e conectados a outros sistemas, de modo a tornar possível a leitura dos sinais químicos. A esses sistemas elaborados, Bard [14] denominou de sistemas químicos integrados (ICSs).

Portanto, sistemas químicos integrados são sistemas heterogêneos, multifases, que envolvem

diferentes componentes (semicondutores, polímeros, catalisadores, membranas, etc.) projetados e construídos para desempenhar uma função específica ou promover uma reação ou processo específico. Os componentes dos ICSs devem estar agrupados de forma organizada e atuar de modo sinérgico, sendo essa interação responsável pelas propriedades dos ICSs. Sistemas complexos de escala macroscópica (Macrossistemas), como por exemplo, organismos vivos, possuem estrutura hierárquica como mostrado no esquema da figura I.5. A nível molecular, aminoácidos, nucleotídeos, carboidratos, etc., compõem uma gama de moléculas simples, utilizadas como "*building blocks*" para formação de supermoléculas e estruturas supramoleculares, como proteínas, ácidos nucleicos e paredes celulares. Os ICSs são portanto, fases intermediárias entre os componentes de nível molecular e os macrossistemas.

Fig. I.5: Esquema de formação hierárquica de macrossistemas e organismos vivos.

Os organismos vivos dependem de ICSs para promover processos metabólicos como a respiração, fotossíntese, síntese protéica, etc.. Como exemplo, pode-se citar o processo fotossintético natural [15]. Esse processo ocorre nos cloroplastos, mais especificamente na grana, que são empacotamentos das vesículas tilacoidais. Os tilacóides contém centros de absorção, enzimas e proteínas responsáveis pela conversão de energia solar em energia química.

A fotossíntese em plantas envolve dois fotossistemas, denominados PSI e PSII (Fig. I.6). O centro de absorção do complexo PSII é chamado de P680 e envolve um par de moléculas de clorofila. Na absorção de um fóton, o par de clorofilas é foto-oxidado, transferindo um elétron para o complexo Q_A (plastoquinol) e um buraco é transferido para o complexo OEC (Oxygen-environment complex) (Fig. I.6C). O buraco provoca a oxidação da água a O_2 . O complexo reduzido Q_A transfere o elétron ao complexo PSI, através de uma cadeia de transporte de elétrons, constituído de citocromos, proteínas ferro-enxofre e plastocianinas (PC). No complexo PSI, outro fóton é absorvido pelo centro absorvedor P700. O centro excitado $P700^*$ transfere então um elétron para o complexo A_0 , enquanto o buraco gerado se combina com o elétron proveniente de PSII. O elétron proveniente de $P700^*$ é transferido por uma cadeia de transporte até a enzima $NADP^+$ redutase, onde é produzido o NADPH.

A eficiência da fotossíntese é basicamente determinada pela separação de elétrons e buracos, que são responsáveis pela redução de $NADP^+$ e oxidação da água, respectivamente. Consequentemente, o processo fotossintético requer que todos os componentes estejam orientados de forma adequada na membrana (Fig. I.6C), num arranjo particular que possibilita a transferência eletrônica de um componente ao outro, num sentido definido. Esse processo de transferência vetorial de elétrons é essencial para manter a eficiência do processo, evitando a recombinação de elétrons e buracos. Portanto, a membrana desempenha um papel fundamental no processo, pois ela é responsável pela organização dos componentes deste ICS.

Fig. I.6: A) Estrutura básica da molécula de clorofila. B) Modelo da membrana de tilacóide com vários componentes do sistema fotossintético. C) Diagrama simplificado do sistema fotossintético e potenciais redox.

A complexidade do sistema fotossintético natural encontra-se, por ora, fora do alcance dos químicos. Por outro lado, fenômenos essenciais do processo, tais como a separação de cargas fotoinduzida e efeito antena são plausíveis para a química supramolecular. Deste modo, células fotovoltaicas e fotoeletroquímicas baseadas em semicondutores vem sendo intensamente exploradas. Destes dispositivos, pode-se destacar a célula fotoeletroquímica baseada na sensibilização do TiO_2 (ou célula de Grätzel) [5-6,16-26]. Apesar dos princípios básicos da sensibilização de semicondutores através da adsorção de corantes serem conhecidos desde a década de 60 [27], a aplicação dessa técnica só se tornou viável a partir do desenvolvimento de métodos de preparação de eletrodos semicondutores policristalinos de altíssima área superficial [18,19,22].

A célula de Grätzel é constituída de um sanduíche de eletrodos transparentes separados por uma solução eletrolítica contendo um par redox adequado. O ICS é constituído de TiO_2 nanocristalino depositado sobre um filme de SnO_2 dopado com fluoreto, suportado numa matriz de vidro. O sensibilizador utilizado é um complexo trinuclear de Ru^{II} -polipiridina (Fig. I.7) adsorvido sobre o TiO_2 através de grupos carboxilato. Todo o sistema está contido entre duas placas distanciadas de 50 a 100 μm .

O princípio de funcionamento da células encontra-se esquematizado na figura I.7. O corante sensibilizador (D) é, numa primeira etapa, excitado pela absorção de um fóton. Em seguida, o complexo excitado (D^*) injeta um elétron na banda de condução do semicondutor e o buraco gerado oxida o íon iodeto (S) a iodo (S^+). No contra-eletrodo, uma área platinizada na placa oposta, ocorre a semi-reação complementar, fechando o circuito. Como resultado deste processo, um fotopotencial é gerado entre os dois eletrodos na condição de circuito aberto e uma correspondente fotocorrente é produzida ao fechar o circuito externo. O fotopotencial na condição de circuito aberto pode atingir valores da ordem de 0,6 V e a fotocorrente em curto circuito 8 a 10 mA.cm^{-2} [5].

O princípio de conversão de energia através da célula de Grätzel é basicamente diferente da fotossíntese pois a energia luminosa é convertida diretamente em energia elétrica, não sendo armazenada na forma de energia química.

Fig. I.7: Esquema mostrando uma célula fotoeletroquímica constituída por um eletrodo semicondutor sensibilizado por um corante. A direita é mostrado a estrutura do sensibilizador baseado num complexo trinuclear de rutênio bipiridina.

I.3 Eletrodos Quimicamente Modificados

A modificação de superfícies condutoras ou semi-condutoras com materiais que apresentam propriedades catalíticas ou fotoquímicas, é o primeiro passo para a construção de ICSs. Basicamente existem três métodos gerais para a imobilização de espécies moleculares na superfície de eletrodos [28]:

1. quimiossorção: se refere à forte adsorção de moléculas na superfície, como por exemplo a adsorção de tiolatos em ouro [29-35] e olefinas em platina [36-39]. A reação de imobilização de quinonas sobre eletrodos de platina, descrita por Hubard e Lane [39] é considerada o passo inicial no estudo de eletrodos quimicamente modificados.
2. ligação covalente: se refere a utilização de espécies capazes de formar ligações fortes, como

por exemplo Si-O ou C-O com a superfície do eletrodo. Por exemplo moléculas contendo grupos Si-Cl ou Si-CH₃ podem se ligar a superfícies funcionalizadas com grupos -OH, formando ligações Si-O e liberando HCl ou metanol, respectivamente. Por outro lado, superfícies de carbono geralmente contém grupos ácido carboxílico e hidroxila de fenóis que podem ser utilizados na imobilização pela formação de ligações do tipo éteres ou ésteres.

3. deposição de filmes: geralmente se refere à formação de filmes constituídos por múltiplas camadas, ao contrário dos métodos anteriores que, invariavelmente, levam à formação de monocamadas.

Das técnicas existentes para caracterização de eletrodos quimicamente modificados (EQM), as eletroquímicas se sobressaem por fornecerem uma grande quantidade de informações e serem altamente sensíveis, pois possibilitam a obtenção de respostas intensas, mesmo para monocamadas ou submonocamadas adsorvidas.

Na figura I.8A é mostrado o voltamograma cíclico de um eletrodo modificado com uma monocamada, ou submonocamada, irreversivelmente adsorvida [28]. O perfil do voltamograma exibe uma forma de sino, onde os picos anódicos e catódicos são simétricos, não havendo deslocamento de potencial entre eles. A intensidade de pico é diretamente proporcional a velocidade de varredura. A curva difere do voltamograma de espécies eletroativas dispersas num meio líquido (Fig. I.8B), onde o processo é controlado pela difusão dessas espécies na solução. Nesse caso, a intensidade de pico é proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura.

A área sob o pico anódico ou o pico catódico do voltamograma da figura I.8A corresponde a quantidade de carga necessária para reduzir, ou oxidar, as espécies imobilizadas na monocamada. Portanto a concentração superficial de espécies eletroativas no filme (Γ) pode ser obtida pela integração da área de um destes picos (Fig. I.8A).

Fig. 1.8: A) Voltamograma cíclico de um eletrodo quimicamente modificado com uma monocamada adsorvida. A concentração superficial (Γ) pode ser obtida pela integração da curva (Q) dividido pelo número de elétrons envolvido no processo redox (n), pela constante de Faraday (F) e pela área do eletrodo (A). B) Voltamograma cíclico de espécies em solução [28].

O voltamograma da figura I.8A não leva em consideração efeitos de interações de naturezas atrativas ou repulsivas entre os sítios redox. Os efeitos dessas interações no voltamograma podem ser previstas incluindo um parâmetro de energia de interação (W) na equação derivada da equação de Nernst. Valores positivos de W indicam maior atração entre os sítios oxidados (OO) ou reduzidos (RR) e maior repulsão entre sítios RO numa monocamada. Valores negativos de W indicam uma repulsão entre os sítios OO ou RR e uma maior atração entre sítios RO. Na figura I.9 são mostrados algumas curvas voltamétricas calculadas para diferentes valores de W [40]. A existência de interações atrativas entre sítios OO ou RR causam um estreitamento na largura dos picos de corrente (Fig I.9A). Por outro lado, interações repulsivas entre sítios OO ou RR provocam alargamentos nas larguras dos picos de corrente, como mostrado pelas linhas tracejadas da figura I.9B. Essa condição é prevista para filmes constituídos de um filme amorfo. Diferentemente, no caso de filmes cristalinos, em que os sítios ocupam posições octaédricas definidas (Fig. I.9B - linhas sólidas), é previsto um desdobramento dos picos de corrente, mesmo tendo sítios redox equivalentes.

Além das interações entre sítios, o tipo de resposta da figura I.8a não leva em consideração a velocidade de transferência de elétrons heterogênea (k_s) eletrodo/monocamada adsorvida. O perfil da figura I.8a é obtido quando k_s é alto ou a velocidade de varredura de potencial v é suficientemente lento para que se torne desprezível em relação a k_s . Quando os parâmetros v e k_s tem a mesma ordem de grandeza é esperado um deslocamento nos valores dos potenciais de pico, resultando numa separação entre os picos anódico e catódico (Fig. I.10).

O mesmo perfil de resposta observado na figura I.8a também pode ser observado no caso de filmes constituídos de múltiplas camadas, onde a transferência de elétrons e buracos é suficientemente rápida para que o potencial das camadas inferiores do filme esteja sempre em equilíbrio com o eletrodo. Porém, para sistemas onde a transferência eletrônica é lenta observa-se o estabelecimento de um gradiente de concentração de cargas no filme, resultando numa "cauda" difusional no voltamograma (Fig I.11).

Fig. 1.9: A-B) Curvas voltamétricas derivadas para filmes constituídos de monocamadas onde o sítio redox ocupa posição octaédrica (linha sólida) e de filme de distribuição randômica (tracejada). Os valores do parâmetro W são indicados nas curvas [40].

Fig. 1.10: Efeito da baixa velocidade de transferência eletrônica heterogênea na forma da onda voltamétrica de filmes finos. Os valores indicados nas curvas representam a relação de k_s e v (nfv/RTk_s) [28].

Fig. 1.11: Efeito da baixa velocidade de transferência eletrônica homogênea na forma da onda voltamétrica de filmes finos. Os valores indicados nas curvas representam a relação de k^0 e v (RTk^0/nfv) [28].

Uma forma diferente de "imobilizar" uma espécie eletroativa num eletrodo é obtida através da mistura dessa espécie com carbono grafite e óleo mineral, resultando numa pasta. A pasta preparada conforme descrito acima é utilizada como eletrodo na sua forma usual. A resposta eletroquímica desse tipo de eletrodo é bastante estável e reproduzível. O eletrodo é renovado pela remoção da camada superficial da pasta de carbono. Os picos de corrente do voltamograma cíclico desses eletrodos são bastante largos e há uma separação considerável entre os potenciais dos picos anódicos e catódicos, não sendo apropriado a adoção do modelo de monocamada adsorvida. Além disso, os picos de corrente não apresentam o perfil característico de espécies covalentemente adsorvidas. Na realidade, a complexa transferência eletrônica na pasta de carbono e na interface eletrodo/eletrólito não se encontra ainda satisfatoriamente explicada [28].

I.4 O Azul da Prússia

O Azul da Prússia é o primeiro exemplo de composto de coordenação e também, o primeiro exemplo de estrutura supramolecular de origem não biológica. O composto foi obtido pela primeira vez por Diesbach em 1704, num processo rudimentar de preparação de novos pigmentos, utilizando sangue de animais como matéria prima. O uso como pigmento é ainda a aplicação mais comum do Azul da Prússia. Atualmente, o composto é preparado a partir do hexacianoferrato(II) e sal de Fe(III). A reação do hexacianoferrato(III) na presença de íons ferro(II) também produz o Azul da Prússia, porém por muitos anos acreditava-se ter outro composto, o qual foi chamado de Azul da Turnbull.

O nome Azul da Prússia deriva-se do fato de seu inventor ter origem prussiana. O pigmento também é comumente chamado por coloristas de Azul de Berlin. Apesar do Azul da Prússia ser estudado por quase 300 anos, sua composição sempre foi cercada de dúvidas [41,42], uma vez

que sua estrutura apresenta variações de estequiometria. Além disso, é muito difícil obter monocristais de qualidade para análise estrutural. Equívocos sobre sua composição em textos antigos de química ainda são encontrados na literatura leiga. A formulação aceita desde as primeiras décadas do século XX é $K_nFe[Fe(CN)_6]$ onde n varia de 0 a 2. A primeira é denominada de forma "insolúvel" enquanto que a última é chamada de forma "solúvel". Na verdade, todas as variedades do Azul da Prússia são altamente insolúveis em água e a "solubilidade" da última deve-se a uma fácil dispersão do sólido na forma de partículas coloidais, formando uma suspensão de cor intensa, de forma a causar a ilusão de uma solução verdadeira. Esse processo é chamado de peptização.

A primeira proposta de sua estrutura foi feita por Keggin e Miles [43] em 1936, baseada em dados de difração de raio X do pó. Eles assumiram uma estrutura cúbica onde átomos de ferro ocupariam os vértices e os ligantes CN^- as arestas (Fig. I.12 a-c). A cadeia tridimensional geraria cavidades cúbicas que seriam ocupadas pelos íons K^+ , de modo a manter a neutralidade elétrica, satisfazendo a formulação conhecida na época. Uma estrutura confiável de um mono-cristal de Azul da Prússia só foi determinada 40 anos depois por Ludi e colaboradores [44,45]. A estrutura determinada a partir do monocristal da forma insolúvel foi $[Fe^{III}]_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ ($x \sim 15$). Na estrutura de Ludi, um quarto dos cianoferratos está ausente do retículo e moléculas de água completam a esfera de coordenação dos íons de Fe^{III} , além de ocuparem sítios intersticiais (Fig. I.12d). Posteriormente, outros estudos, principalmente de espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe [46], confirmaram essa estrutura.

Os resultados de Ludi [44,45] levaram a uma reinterpretação da estrutura dos sólidos dos cianometalatos [47] em geral, incluindo o próprio Azul da Prússia, em termos de sua composição $[M_a^{a+}]_y[M_b^{b+}(CN)_6]_z \cdot xH_2O$. A neutralidade elétrica requer que $ya + zb = 6z$. Tanto M_a^{a+} quanto M_b^{b+} estão ligados por pontes CN^- no retículo cúbico. O retículo cúbico de face centrada estequiométrico proposto por Keggin e Miles somente é possível quando $y=z$. Quando $y \neq z$, $y-z$ sítios de $[M_b(CN)_6]^{b-6}$ estão ocupados por moléculas de H_2O , das quais seis moléculas se coordenam ao M_a^{a+} . Outras moléculas de água ocupam os interstícios por meio de ligações de hidrogênio com os aquocomplexos formados.

Fig. I.12: Estruturas do Azul da Prússia [47] propostas por Keggin e Miles [43] para a) $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, b) $\text{KFe}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, c) $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ e d) Estrutura resolvida de um monocristal de $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 14-16$, por Ludi e colaboradores [44,45]. O retículo cúbico de face centrada é formado por íons $\text{Fe}^{\text{I/III}}$ que ocupam os vértices (Fe^{II} = círculos vazios e Fe^{III} = círculos cheios) e ligante CN^- que ocupam as arestas. Os círculos vazios que ocupam espaços intersticiais das figuras a e b representam íons K^+ .

Os materiais na forma de pó dos sólidos do tipo Azul da Prússia são geralmente não estequiométricos e possuem cátions (principalmente metais alcalinos), ânions e água existentes na solução mãe e co-precipitados. Somente mono-cristais fornecem valores de densidade consistentes com a estrutura cristalina. A incorporação de cátions alcalinos pode ser entendida através da basicidade de Lewis dos ligantes CN^- não coordenados. Do mesmo modo, a incorporação de ânions e água se deve aos ácidos de Lewis (M_a^{a+}) não coordenados existentes no sólido.

A coordenação de um cianocomplexo com um metal de transição forma a ligação linear M-CN-

M', que tem uma distância média (M-M') de 5 a 6 Å. A estrutura multidimensional formada nesse tipo de sólido gera sucessivas cavidades com dimensões apropriadas para acomodar moléculas discretas (ver seção I.5). Essa molécula hóspede (e/ou um ligante de M') é necessária para estabilizar a estrutura cristalina. Essa é a razão porque sólidos do tipo Azul da Prússia são considerados estruturas supramoleculares.

Outro composto de estrutura multidimensional análogo ao Azul da Prússia, de importância na química supramolecular, é o clatrato de Hofmann. O clatrato de Hofmann, de fórmula $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, foi a primeira estrutura supramolecular multidimensional bem definida, sendo sua estrutura cristalina determinada por Powell e Rayner [48], cerca de meio século após a descoberta acidental do composto, por Hofmann e Küspert em 1897 [49]. Em seu laboratório em Munique, Hofmann obteve o composto através da passagem de gás de iluminação (gás obtido do aquecimento de carvão mineral) numa solução amoniacal contendo hidróxido de níquel recentemente precipitado. Ele observou a formação de um pó de cor lilás, contendo cianeto e benzeno provenientes do gás de iluminação. Em substituição ao benzeno, os clatratos de Hofmann podem também conter anilina ou fenol como moléculas hóspedes. Na estrutura do clatrato (Fig. I.13) existem dois tipos de átomos de níquel na cadeia. Um deles é o átomo central do complexo de estrutura quadrado planar (spin baixo) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. O outro ocupa posições octaédricas (spin alto) e se encontram coordenados a quatro ligantes N-ciano num mesmo plano e a duas moléculas de NH_3 em posições *trans*. Os ligantes NH_3 localizados axialmente, isto é, fora do plano da cadeia bidimensional, interagem por forças de van der Waals com os grupos NH_3 das camadas vizinhas. Essa interação fornece a distância adequada entre as cadeias bidimensionais de $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]_n$, formando galerias para a intercalação de moléculas hóspedes.

Fig. 1.13: Estrutura do sólido análogo do derivado de cádmio do Clatrato de Hofmann - cadeias bidimensionais associadas por interações de van der Waals. Moléculas de benzeno ocupam os espaços formados entre as galerias.

O controle da dimensão das cavidades formadas pelos agregados confere ao material a seletividade, ou até a especificidade, desejada. Nesse sentido alguns grupos têm se dedicado a modificação dos sólidos de cianometalatos. Por exemplo, Fukita e colaboradores [50] sintetizaram compostos com característica híbrida entre Azul da Prússia e o clatrato de Hofmann. Em seu trabalho, Fukita formou arranjos de hexacianoferrato(II) com níquel etilenodiamina $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$. Os materiais por ele obtidos têm uma estrutura tridimensional cúbica e possuem cavidades com dimensões suficientes para acomodar dois ânions monovalentes. Os derivados de níquel mantêm a estrutura cúbica de face centrada (fcc) do Azul da Prússia [51,52].

I.5 Eletrodos Modificados com Filmes de Azul da Prússia

A deposição de filmes de Azul da Prússia foi primeiramente relatada por Neff em 1978 [53], que propôs a formação de filmes através da técnica de *dip-coating* de soluções de FeCl_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e KCl . Posteriormente, Itaya e colaboradores [54] aprimoraram o método, obtendo o filme sobre eletrodo de Pt, carbono vítreo e SnO_2 , por meio galvanostático na presença de uma solução de Fe^{3+} e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Outros autores propuseram ainda a deposição do filme via potencial constante e ainda através de varreduras sucessivas de potencial.

Fig. I.14: Voltamograma cíclico de um eletrodo modificado com filme de Azul da Prússia, KCl 0,5 M [55].

Na figura I.14 é mostrado um voltamograma típico de um eletrodo modificado com filme de Azul da Prússia, utilizando KCl como eletrólito. Os picos de corrente correspondente ao par redox na região de 0,4 V, atribuído ao par $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$, tem a forma bastante afinada. Esse estreitamento pode ser atribuído à interações atrativas entre sítios de Fe^{II} no filme (sessão I.3) [40,56].

O comportamento eletroquímico desses eletrodos modificados varia de acordo com o método de preparação dos filmes. Os filmes preparados de forma galvanostática, normalmente, são mais homogêneos e são chamados por alguns autores de filmes "cristalinos". Já os filmes preparados de forma potenciostática são chamados de filmes "amorfos". Esses últimos apresentam voltamogramas com ondas mais largas e mais intensas que os "cristalinos", além de serem mais resistentes a sucessivas varreduras de potencial. A variação do potencial redox com a temperatura também difere significativamente para os dois tipos de filmes [57].

Fig. I.15: Esquema de um eletrodo modificado com filme de Azul da Prússia polarizado (a esquerda) e após a redução do material (a direita), onde os cátions do eletrólito suporte se difundem para dentro do material.

Existem estudos que mostram que a redução dos sítios de Fe^{III} no Azul da Prússia inicia na interface eletrodo/filme e prossegue em direção a interface filme/eletrólito [57,58]. Nesse caso, o eletrólito suporte deve se difundir para dentro do material (Fig. I.15) de modo a compensar as cargas geradas no processo redox. Na oxidação, o processo inverso, isto é, expulsão do eletrólito suporte deve ocorrer. Os canais presentes na estrutura tridimensional possuem diâmetro de 3,2 Å, ditados pelo comprimento da ligação $\text{Fe-C}\equiv\text{N-Fe}$. Portanto, estes canais possuem a dimensão dos diâmetros de cátions alcalinos hidratados, empregados na solução eletrolítica. Deste modo, no processo redox, a estrutura dos canais do material dificulta a mobilidade desses íons. A resistência mecânica resultante gera uma resistência elétrica, devido a dificuldade de

compensação das cargas dentro do Azul da Prússia.

Na figura I.16 estão ilustrados os voltamogramas de um eletrodo modificado com um filme de Azul da Prússia em diferentes eletrólitos suporte. A resposta varia significativamente de acordo com o cátion empregado. Sais de Na^+ e Cs^+ provocam um alargamento e diminuição na intensidade de pico de corrente. Essa tendência é maior quando um sal de Li^+ é empregado (Fig. I.16). Nesse caso, as ondas se encontram muito largas e suas intensidades muito baixas (Fig. I.16). Os valores estimados para os raios hidratados de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ e TEA^+ são 2,37, 1,83, 1,25, 1,18, 1,19, 1,25 e 2,81 Å respectivamente. Esses resultados indicam que somente os cátions K^+ , Rb^+ , Cs^+ e NH_4^+ hidratados são capazes de se difundirem no interior do Azul da Prússia [61] e cátions Li^+ e TEA^+ são demasiadamente grandes, de modo que nessas soluções eletrolíticas o filme, praticamente, torna-se eletroquimicamente inativo [61,62].

Esse efeito do eletrólito suporte sobre a resposta eletroquímica vem sendo extensivamente estudado [56,60-68]. Feldman e Melroy [63] observaram um fluxo de cátions alcalinos nos filmes durante o processo redox utilizando uma microbalança de quartzo e concluíram que os ânions empregados, nitrato e acetato, não participavam do processo. Todavia a presença de haletos são comuns devido a co-precipitação e Upadhyay e colaboradores [69] verificaram a incorporação do íon iodeto no Azul da Prússia após algumas varreduras na presença deste eletrólito. Feldman e Melroy [63] verificaram também que íons de ferro são expulsos da matriz para a solução na redução do filme, por meio da adição de bipyridina no eletrólito. Deakin e Butty[70] mostraram que água é incorporada na redução do filme e expulsa na oxidação utilizando microbalança de quartzo. Por sua vez, Plichon e Besbes mostraram por meio do efeito miragem que prótons presentes na solução eletrolítica também atuam como contra-íons do Azul da Prússia, competindo com cátions do eletrólito suporte [71]. Além disso, García-Jareño [72] verificou o esse mesmo efeito com experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica de eletrodos modificados com filmes de Azul da Prússia em soluções eletrolíticas ácidas.

Os cianoferratos também são facilmente imobilizados sobre superfícies de níquel metálico, formando um composto análogo em que Ni^{2+} ocupa as posições coordenadas aos grupos N-ciano. A deposição do filme é obtida por meio da oxidação da superfície metálica. Essa oxidação pode ser efetuada por um agente químico, por exemplo ácido sulfúrico, ou por meio eletroquímico. O voltamograma cíclico do eletrodo de níquel modificado com o material

análogo ao Azul da Prússia, gerado a partir do hexacianoferrato (Fig. I.17), apresenta apenas um único par redox na região de 0 a 1 V, atribuído ao par $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Os íons de níquel presentes na estrutura não são eletroativos nessa janela de potencial [73].

Fig. I.16: Voltamogramas cíclicos de um eletrodo modificado com filme de Azul da Prússia em diversas soluções eletrolíticas [63].

Por outro lado, o voltamograma do eletrodo de níquel modificado com o complexo bipiridinatetracianoferrato, $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{bipy}]^{2-}$, apresenta dois pares de ondas na região de 0 a 1 V (Fig. I.18) [74]. É interessante ressaltar que na primeira varredura de potencial, as ondas são bastante largas e se sobrepõem. Porém após diversas varreduras de potencial, estas se diferenciam, tornando-se mais finas. Além disso, é observado um deslocamento dos máximos de corrente anódica, de 0,5 V para 0,3 V. Esse comportamento indica uma mudança estrutural do material durante a voltametria. A presença dos dois pares de ondas redox foi atribuído a dois sítios distintos de ferro no filme.

Fig. I.17: Voltamograma cíclico de um eletrodo de níquel modificado com hexacianoferrato, NaNO_3 0.2 M [73], 100 mV.s^{-1} .

Fig. I.18: Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de níquel modificado com $[\text{Fe}(\text{CN})_4(2,2'\text{-bipy})]$, KNO_3 0,5M [74]. Na 1ª varredura e na 50ª varredura, 50 mV.s^{-1} .

I.6 Aplicações dos Materiais de Azul da Prússia

O Azul da Prússia tem sido explorado em novas aplicações além de continuar sendo usado como pigmento. A habilidade do Azul da Prússia servir como matriz hospedeira para uma grande quantidade de contra-íons e sua capacidade de troca iônica com o meio tem sido exploradas para o tratamento de solos contaminados com elementos radioativos. Além disso, essa mesma propriedade tem sido explorada para tratamento de pacientes contaminados com radio isótopos, principalmente, cério e tálio. O Azul da Prússia na sua forma "insolúvel" é comercializado com o nome de Radiogardase® pela empresa farmacêutica HEYL Chemisch-pharmazeutische Fabrik GmbH & Co.

Recentemente tem se observado um aumento no número de estudos voltados aos filmes de Azul da Prússia na confecção de *sistemas químicos integrados*. O que torna esses filmes tão atrativos são a elevada estabilidade, condutibilidade elétrica e propriedades eletrocromicas. O Azul da Prússia pode ser reduzido à espécie $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$ incolor, denominada branco da Prússia (ou sal de Everitt) (Fig. I.19). O composto pode ser parcialmente oxidado formando um material de coloração esverdeada $(1-\delta)\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}\}(\delta)\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}\}$, conhecido como verde de Berlin. Com a oxidação total dos sítios de Fe^{II} obtém-se um material amarelo chamado de amarelo da Prússia.

Fig. I.19: Esquema mostrando diferentes estados de oxidação do Azul da Prússia e respectivas colorações. A entrada e saída de íons potássio indica a difusão dos cations do eletrólito suporte dentro da matriz durante o processo redox.

Vários autores vem explorando essa última propriedade para a construção de janelas electrocrômicas [75-84]. A construção dessas janelas é semelhante à das células fotoeletroquímicas. Campus e colaboradores [82] propuseram a utilização de eletrodos transparentes de TiO_2 utilizados por Grätzel, porém com a imobilização de monocamadas de filmes policrômicos, incluindo o Azul da Prússia. Jelle e colaboradores [84] propuseram uma janela constituída de um sanduíche de eletrodos transparentes de ITO (Índium-Tin oxide) depositado sobre vidro e recobertos por Azul da Prússia, polianilina (PANI) e WO_3 (Fig. 1.20). Entre os eletrodos recobertos existe uma fina camada de eletrólito sólido, por exemplo PAMPS (ácido poli-2-acriloamido-2-metil-propano-sulfônico).

Fig. 1.20: Esquema de uma janela electrocrômica construída com dois eletrodos de ITO recobertos com materiais policrômicos: PANI, WO_3 e Azul da Prússia; depositados em camadas sobrepostas [84].

Devido a sua grande estabilidade e durabilidade, o Azul da Prússia também foi explorado na proteção de eletrodos e baterias recarregáveis. Bocarsly e colaboradores [85] demonstraram que a deposição de uma fina camada do cianoferrato de cádmio sobre a superfície de eletrodos de CdS os protegem contra corrosão, aumentando a eficiência da célula fotovoltaica.

Os dispositivos construídos utilizando filmes de Azul da Prússia apresentam inúmeras aplicações analíticas. Grabner e colaboradores [86] aproveitaram a propriedade desses filmes discriminarem cátions alcalinos na construção de um sensor seletivo para esses íons.

Os sítios de ferro do Azul da Prússia têm potenciais que podem ser explorados como mediadores na transferência de elétrons para substratos em solução. Por exemplo, Ogura e colaboradores [87,88] mostraram a viabilidade de utilizar esses eletrodos na conversão de CO [87] ou CO₂ [88] em metanol. Hou e Wang [89] utilizaram um sistema de detecção amperométrica para cisteína, N-acetilcisteína e glutatona, acoplado a um cromatógrafo líquido. Além dos exemplos mencionados, também foram explorados a atividade catalítica na oxidação do metanol [90], detecção do íon As^{III} [91], do ácido ascórbico [92], da hidrazina [93] e da citocromo-c oxidase [94].

Fig. 1.21: A) Modelo do mecanismo de redução tetraeletrônica do O₂ catalisada pelo complexo contendo duas cobaltoporfirinas dispostas cofacialmente [98]. B) Estrutura do Azul da Prússia indicando a posição em que a molécula de O₂ interagiria com o sítio de ferro spin alto [95].

Um exemplo interessante de atividade catalítica desses filmes foi descrito por Itaya e colaboradores [95] empregando eletrodos modificados com Azul da Prússia para redução de oxigênio molecular. Os autores assumiram que o O_2 , assim como cátions e outras moléculas discretas, difunde-se para dentro da estrutura do material e interage com dois sítios de Fe^{III} , como mostrado na figura I.21B. As espécies Fe^{II} geradas eletroquimicamente, são capazes de reduzir o O_2 até água. O mecanismo é análogo ao proposto por Anson e Collman [96-99] para o complexo contendo duas $Co(III)$ porfirinas dispostas cofacialmente (Fig. I.21A). Nesse sistema, foi proposto que a molécula de oxigênio se coordena a dois sítios de $Co(III)$ e os sítios de $Co(II)$ porfirina são responsáveis pela redução tetraeletrônica do O_2 . Esses dois dispositivos mimetizam a atividade catalítica da citocromo-c oxidase, centro ativo do complexo IV da cadeia de transporte de elétrons. No sistema biológico, a molécula de O_2 interage simultaneamente a um sítio de $Cu(II)$ e $Fe(III)$ porfirina e a redução é promovida pelo sítio de $Fe(II)$ porfirina [100].

Na área de sensores também são encontrados exemplos da utilização de eletrodos de níquel modificados com filmes de hexacianoferrato. Por exemplo Yon Hin e Lowe [101] utilizaram esses eletrodos para catalisar a oxidação de NADH e Kulesza e colaboradores [102] para a detecção de Fe^{3+} num sistema amperométrico acoplado à uma coluna de troca iônica.

Contudo, para todos os exemplos citados, não é observado uma sobreposição da onda catalítica com a onda referente a um processo redox do íon ferro do sólido de Azul da Prússia. Isso indica que a transferência eletrônica heterogênea Fe /substrato é bastante lenta. Por exemplo, no caso do sistema estudado por Itaya [95], a onda catalítica de redução tetraeletrônica do O_2 é observada a cerca de 0,1 V deslocado negativamente da onda catódica do par $Fe^{II}-NC-Fe^{II} / Fe^{III}-NC-Fe^{II}$, mas 0,2 V deslocado positivamente em relação ao potencial num eletrodo de carbono vítreo.

Com o intuito de gerar catalisadores mais eficientes, alguns autores empregam o filme de Azul da Prússia como um substrato onde espécies catalíticas, como biocatalisadores, são imobilizadas. Por exemplo, Karyakin e colaboradores [103] e Chi e Dong [104] verificaram a possibilidade de incorporar a enzima glicose-oxidase (GOD) na matriz de Azul da Prússia, durante o processo de crescimento do filme. Nesses sistemas, a detecção de glicose é feita de modo indireto via resposta amperométrica da oxidação do peróxido de hidrogênio resultante da

reação enzimática.

I.7 Filmes de Pentacianoferratos e Porfirinas Supramoleculares

O grupo de Química Supramolecular do Instituto de Química da USP foi um dos pioneiros na utilização sistemática da química de coordenação para preparar supermoléculas polinucleares. Em 1986, foram publicados os resultados dos estudos referentes aos complexos heptanucleares formados pela coordenação de 6 grupos pentacianoferratos e pentaaminrutênio aos nitrogênios periféricos do complexo ponte tridimensional tris(bipirazina)rutênio(II) [105,106]. A supermolécula formada pela associação com cianoferratos, $[\text{Ru}(\text{bpz})_3\{\text{Fe}(\text{CN})_5\}_n]^{3n-2}$ (Fig. I.22) é particularmente interessante, pois os complexos periféricos de pentacianoferratos exibem a propriedade de se coordenarem a metais de transição, podendo gerar cadeias poliméricas tridimensionais. Deste modo, uma nova estratégia de preparação de materiais análogos ao Azul da Prússia foi adotada pelo grupo. Essa estratégia consiste em duas etapas: a) a primeira consiste na concepção e obtenção de uma supermolécula constituída de um complexo que apresenta propriedades específicas associadas aos grupos periféricos de cianoferratos, os quais podem se coordenar a metais de transição e b) gerar as estruturas supramoleculares em solução ou sobre superfícies de eletrodos.

O sucesso obtido na polimetalação da $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ com íons pentacianoferrato(II) motivou a busca de novos sistemas polimetálicos, com propriedades químicas ou físicas relevantes. Posteriormente, o complexo hexanuclear resultante da associação de um cluster trigonal de rutênio acetato a três complexos pentacianoferrato (Fig. I.23) foi concebido e imobilizado em eletrodos transparentes (ITO). Esses eletrodos modificados apresentaram propriedades policrômicas bastante intensas [107]. As mudanças espectrais associadas aos diferentes estados de oxidação do complexo hexanuclear provocou mudanças intensas na coloração do filme, que foi do violeta a 0 V, cinza em 0.5 V e verde em 1 V.

Fig. I.22: Estrutura do μ -{tris(bpz)rutênio(II)} hexakis {pentacianoferrato} [105].

Fig. I.23: Cluster hexanuclear $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6-\mu-(\text{pz})_3-\{\text{Fe}(\text{CN})_3\}_3]^{9-}$ [107].

Fig. I.24: Estrutura do complexo $[\text{Ru}\{\text{bis}(2,2'\text{-bipiridina})(4,4'\text{-dimetilsulfoxido-2,2'\text{-bipiridina})\}][\text{Fe}(\text{CN})_5]$ e curvas cronofotoamperométricas do eletrodo modificado de níquel em solução A) saturada com N₂, B) saturada com ar e C) saturada com O₂ [108].

Mais recentemente, foi obtido um novo complexo por meio da coordenação de um complexo pentacianoferrato ao enxofre do resíduo metilsulfóxido do complexo $[\text{Ru}\{\text{bis}(2,2'\text{-bipiridina})(4,4'\text{-dimetilsulfóxido-2,2'-bipiridina})\}]$ (Fig. I.24) [108]. O eletrodo de níquel modificado com esse novo composto apresenta fotocorrente bastante intensa, em relação aos filmes de Azul da Prússia comuns, quando exposto à luz visível e na presença de uma molécula receptora de elétrons (O_2). Além disso a intensidade de fotocorrente é proporcional a concentração de O_2 em solução (Fig. I.24). O mecanismo proposto está esquematizado a seguir:

Dentre os complexos supramoleculares estudados atualmente no grupo, os sistemas polinucleares utilizando porfirinas como ligante ponte e grupos $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5$ [109], $\text{Ru}(\text{edta})$ [110-114], $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}$ [115-128], $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}$ [129] e $\mu_3\text{-O-Ru}_3(\text{Ac})_6(\text{py})_2$ [130-132] como complexos terminais estão sendo intensamente explorados. Destes, o sistema mais intensamente explorado até o momento é a porfirina coordenada a quatro grupos $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}$, devido suas propriedades fotoquímicas e catalíticas. Por exemplo, foi observado que esta molécula é um excelente gerador de oxigênio singlete [121,124,128], tendo portanto potenciais aplicações em terapia fotodinâmica. Além disso, as porfirinas exibem a propriedade de formar filmes finos [118,120,125] com propriedades catalíticas [119,120,126]. Por exemplo, foi demonstrado que os grupos periféricos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]$ podem mediar a transferência eletrônica na reação de oxidação do íon sulfito, analito de grande importância comercial, principalmente como conservante de vinhos. Neste sentido, foi desenvolvido um sistema de detecção amperométrica acoplado a um sistema de FIA (*Flow Injection Analysis*) para determinação de sulfito em vinhos [126].

Por outro lado, a porfirina também pode ser explorada como catalisador redox. Foi observado que o complexo supramolecular obtido pela coordenação de uma $\text{Mn}(\text{porfirina})$ a quatro grupos $\mu_3\text{-O-Ru}_3(\text{Ac})_6(\text{py})_2$ [131] catalisam a reação de oxidação do cicloocteno e ciclohexano. A alta

seletividade do catalisador foi atribuída ao efeito eletrônico dos clusters periféricos sobre a oxomanganês(V) porfirina. Foi observado também que o derivado de cobalto dessa supermolécula exibe uma alta eficiência na redução tetraeletrônica do oxigênio molecular [132], devido, provavelmente, ao efeito eletrônico regenerativo dos clusters periféricos sobre os sítios de Co^{II} (porfirina).

Foi demonstrado também que é possível utilizar tais porfirinas para preparar filmes finos constituídos por bicamadas sucessivas da porfirina tetrarrutenada (carga 4+) e meso(tetra-4-sulfonatofenil)porfirina (carga 4-) (Fig. I.25) utilizando uma técnica similar ao "dip-coating" [120,125]. O crescimento do filme é controlado pelas interações eletrostáticas entre as porfirinas catiônica e aniônica, que juntos formam uma espécie pouco solúvel tanto em meio aquoso quanto em meio orgânico.

Fig. I.25: A) Estruturas da meso-(tetrapiridil-rutênioclorobisbipiridina)porfirina (ao alto) e da TPPS (abaixo). B) Modelagem molecular do par iônico TPPS (carga 4-) e porfirina tetrarrutenada (carga 4+) obtida no modo semi-empírico MM⁺ por meio do software HyperChem v. 6.0.

II. OBJETIVO

O presente projeto visa a obtenção e caracterização espectroscópica e eletroquímica do íon meso-{tetrakis-(3-piridilpentacianoferrato)}porfirinato (Fig. II.1) e dos materiais análogos ao Azul da Prússia, pela reação de auto-formação coordenativa da nova porfirina com íons de metais de transição, além de explorar potenciais aplicações desses novos compostos do tipo Azul da Prússia como interfaces modificadoras de eletrodos, principalmente em fotoeletroquímica.

Fig. II.1: Estrutura idealizada do meso-{tetrakis-(3-piridilpentacianoferrato)}porfirinato.

III. EXPERIMENTAL

III.1 Reagentes e Solventes

• $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
• $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$	Sintetizado
• HCl 37%	Synth
• $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 28%	Merck
• $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{OH}$ 20%	Merck
• $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Merck
• 3-TPyP	Sintetizado
• 4-TPyP	Aldrich
• $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Synth
• isonicotinamida	Aldrich
• dimetilsulfóxido	Aldrich
• $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic}]$	Sintetizado
• meso(tetra-4-sulfonatofenil)porfirinato	Aldrich
• NiSO_4	Riedel Haën
• CoSO_4	Carlo Erba
• CuSO_4	Carlo Erba
• FeCl_3	Merck
• MnSO_4	Carlo Erba
• ZnSO_4	Carlo Erba
• N_2 (g)	White Martins
• Ar (g)	White Martins
• H_2O	Sistema de desionização da Barnstead NANOpure

III.2 Equipamentos e Métodos

Os espectros eletrônicos em solução aquosa foram registrados no modo de transmissão no espectrofotômetro de matriz de diodo Hewlett Packard mod. 8453, na faixa de 190 a 1100 nm

numa cela de 10 mm de caminho óptico. Os espectros das amostras sólidas foram registrados no modo de reflectância no espectrofotômetro de fibra óptica Guided Wave mod. 260.

Os espectros infravermelho foram registrados em pastilha de KBr no espectrofotômetro FTIR Midac/Grams, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros Raman dos sólidos foram obtidos num equipamento Renishaw Raman Microscope system mod. 3000 com detector tipo CCD, na faixa de 200 a 2300 cm^{-1} , utilizando laser em 480 nm e 632,8 nm.

Os espectros de massa foram obtidos em soluções aquosas 0.5 $\mu\text{g}.\mu\text{l}^{-1}$, CH_3CN como eluente, num Espectrômetro MS-ESI Quatro II da Micromass nos modos negativos (ES-) e positivo (ES+).

Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe foram obtidos em porta amostra de 0,5 polegada de diâmetro, diluído em bórax num espectrômetro Mössbauer (construído pelo grupo de Materiais Magnéticos - IF/USP).

As imagens de superfícies dos materiais foram obtidas num microscópio óptico Shimadzu AIM-8800 com ampliação de 50x.

Os voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial, bem como os demais dados de eletroquímica (cronopotenciogramas, cronoamperogramas, etc.) foram obtidos utilizando um potenciostato Par/EG&G mod. 283 interfaciado à um microcomputador PC. Foi utilizada uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos. O eletrodo de trabalho empregado foi de carbono vítreo (GC), pasta de carbono grafite ou níquel metálico. Um fio helicoidal de platina foi utilizado como contra-eletrodo e como referência, um eletrodo de Ag/AgCl ; KCl 1 $\text{mol}.\text{dm}^{-3}$. Todos os potenciais foram convertidos para eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) somando-se 0,222 V. Para aquisição dos dados de cronofotoamperometria, uma fonte luminosa (retroprojektor) foi colocada sob a cela eletroquímica.

Os dados de impedância eletroquímica foram obtidos utilizando um gerador/detector de frequência Parc/EG&G mod. 1025 acoplado ao sistema de eletroquímica acima descrito. A cela de impedância eletroquímica é a mesma empregada na eletroquímica, porém com um quarto eletrodo de esfera de vidro ligado em paralelo ao eletrodo de referência, através de um capacitor

de 10 μ F. A faixa de frequência aplicada foi de 0.1 Hz à 1MHz, com amplitude de 5 mV no modo single sine. Antes de cada medida foi aplicado o potencial DC referente a medida por 15 min e a corrente monitorada para garantir a condição de equilíbrio eletroquímico.

O experimentos de espectroeletroquímica em solução foram conduzidos utilizando uma cela eletroquímica de três eletrodos, montada numa cela de camada delgada de quartzo óptico. Um "minigrid" de ouro foi empregado como eletrodo de trabalho transparente. Foi utilizado potenciostato Par/EG&G mod 173 acoplado ao espectrofotômetro HP 8453. Nos experimentos de espectroeletroquímica dos eletrodos modificados foi utilizado uma cela convencional de três eletrodos com fundo de quartzo óptico. Foi utilizado o potenciostato Par/EG&G mod 173 ou bipotenciostato Par/EG&G mod. 366 conectado a um plotter, acoplado ao espectrofotômetro Guided Wave. Antes de cada medida foi aplicado o potencial referente a medida por 30 s e a corrente monitorada para garantir a condição de equilíbrio eletroquímico.

IV. SÍNTESE DO ÍON
MESO-{TETRAKIS-(3-
PIRIDILPENTACIANO)FERRATO}
PORFIRINATO
E
PREPARAÇÃO DOS
ELETRODOS MODIFICADOS

IV.1 Síntese do íon meso-tetrakis[3-piridil{pentacianoferrato(II)}]porfirinato (PPCF)

As porfirinas são pouco solúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos. O $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ é um dos poucos solventes em que a 4-TPyP e a 3-TPyP são relativamente solúveis (sendo a 3-TPyP mais solúvel). Por outro lado, o $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$ é insolúvel nesse solvente. As tentativas da reação direta dos dois reagentes em $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ não alcançaram sucesso, indicando ser necessária a reação num meio homogêneo. A estratégia adotada foi a substituição do contra-íon Na^+ pelo $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$, que confere ao complexo um caráter mais lipofílico. A substituição do contra-íon Na^+ pelo $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$ aumenta consideravelmente a solubilidade do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ no $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ de modo que a utilização de uma mistura $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ indicou ser o meio mais apropriado para a síntese.

Entretanto, as tentativas utilizando o derivado 4-TPyP não foram bem sucedidas, muito provavelmente, devido a baixa solubilidade desse composto no meio $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$. O mesmo foi observado para o derivado metalado $[\text{Zn}(3\text{-TPyP})]$. Por outro lado, a reação parece ocorrer prontamente nos casos dos complexos $[\text{Mn}(4\text{-TPyP})]$ e $[\text{Mn}(3\text{-TPyP})]$, complexos bastante solúveis em solventes polares. Assim, a solubilidade dos reagentes parece ser o fator que regula o sucesso ou não da reação de coordenação do íon pentacianoferrato à porfirina.

As reações entre o 3-TPyP e o $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ foram todas efetuadas em atmosfera de N_2 devido a sensibilidade do complexo pentacianoferrato à oxidação pelo O_2 do ar, podendo gerar subprodutos diméricos. Para tanto as reações foram conduzidas num *glove box*. O *glove box* foi construído com chapas de alumínio rebitadas com junções vedadas com borracha de silicone. Os trabalhos no *glove box* foram efetuados sempre sob pressão positiva em relação a externa para evitar entrada de ar atmosférico. Antes de cada reação, foi feita a purga, ou seja, aplicação de pelo menos quatro ciclos de remoção do ar seguido do preenchimento com N_2 .

O $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi obtido pela reação de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com solução de amônia concentrada e purificado por cristalização com a adição de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, segundo método descrito na literatura [133]. Sobre 320 mg de $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados 3 gotas

de NH_4OH $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, mantidos em banho ultrassônico a 0°C , até que a mistura adquirisse a consistência de uma pasta homogênea. Sobre esta mistura foram adicionados 2 ml de ácido clorídrico 37%, através de uma seringa. Com a adição de ácido concentrado, ocorre a precipitação do pentacianoferrato na forma protonada [133] (reação I).

Foi utilizado solução de NH_4OH como solvente desta reação para prevenir a substituição do ligante NH_3 , relativamente lábil por H_2O . O composto descrito como sendo $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$ é pouco recomendável para síntese, pois tende a gerar subprodutos, principalmente dímeros [134].

O $[\text{Fe}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\text{NH}_3]$ foi separado em funil de vidro sinterizado com tamanho de poro inferior a $5 \mu\text{m}$ para eliminar ao máximo o íon Na^+ . Em seguida, o complexo foi dissolvido no próprio filtro em 3 mL de $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{OH}$ 20%. Cento e cinquenta miligramas de 3-TPyP foram dissolvidos em 3 mL de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e adicionados sobre a solução do pentacianoferrato, em banho ultrassônico, por 10 min. A solução resultante foi transferida sobre 100 mL de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ previamente desaerado e resfriado a 0°C . Após 15 min, a suspensão foi filtrada em funil de vidro sinterizado e o sólido retido foi seco sob vácuo, obtendo um pó bastante fino e higroscópico. O rendimento da reação foi de $\sim 24\%$. O novo composto é solúvel em água, mesmo em pH superior a 7, e insolúvel em solventes orgânicos como $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH e CH_3CN .

As porfirinas em geral formam sólidos bastante finos que se dispersam em água, dando a ilusão de se tratar de uma solução verdadeira. Para se verificar a solubilização da PPCF em água, recorreu-se a observação do espalhamento de luz (ou efeito Thyndal). Em um ambiente escuro, uma fonte de luz foi aproximada a um tubo de ensaio contendo a solução da supermolécula. Caso houvesse sólidos em suspensão, a luz seria espalhada tornando o feixe visível.

O novo composto, assim como sua solução aquosa em pH 7, possui cor verde escuro, sugerindo que o anel porfirínico está na forma bi-protonada. Com a adição de uma base fraca (NH_4OH), a solução se torna avermelhada.

O íon meso-tetrakis[3-píridil{pentacianoferrato(II)}]porfirinato (PPCF) exhibe propriedades

similares aos dos complexos de pentacianoferratos. Por exemplo, com a adição de ácido inorgânico concentrado ocorre a precipitação devido, provavelmente, a protonação dos grupos cianeto como mostrado na reação I. Esse comportamento difere das piridilporfirinas que em meio ácido se tornam solúveis. A PPCF também precipita prontamente na presença de sais de metais de transição, tais como sais de Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , etc., devido a formação de um sólido análogo ao Azul da Prússia. Além disso, quando na presença de outros pentacianoferratos, a PPCF precipita preferencialmente, em virtude de sua menor solubilidade.

A solução de PPCF é estável por cerca de 20 min. Após este tempo é observado a precipitação da 3-TPyP, resultante da dissociação dos grupos periféricos e consequente formação do pentacianoferrato ligado a uma molécula de água. A decomposição da PPCF é acelerada com a adição de um ligante, por exemplo, dmso ou isonic, que desloca o equilíbrio no sentido da formação da porfirimina livre. Neste caso, juntamente com a precipitação da porfirimina, é produzido o respectivo complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$, que pode ser detectado pelo espectro eletrônico da solução sobrenadante.

O procedimento acima mencionado pode ser utilizado com a finalidade de se quantificar o número de grupos pentacianoferratos coordenados à porfirimina. Para tanto, 1,6 mg de isonic foi adicionado sobre uma solução contendo 3,9 mg de PPCF. Após 10 min sob agitação, a suspensão foi filtrada sobre celite. O filtrado foi transferido para um balão volumétrico onde o pH foi acertado para 4,5 com tampão acetato e o volume completado com água desionizada para 25 mL. O material retido no funil de celite foi então dissolvido com ácido clorídrico 0,1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e transferido para um balão volumétrico onde o volume foi completado para 500 mL. Os espectros eletrônicos das soluções foram registrados.

Para obtenção da concentração da solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic}]^{3-}$ foi construída uma reta de calibração concentração (C) em função da absorbância (A) em 421 nm do máximo da banda MLCT (Fig. IV.1). A reta descreve a função $C / \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 2,56 \times 10^{-4} + 3,21 \times 10^{-4} A$. Assim, a concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic}]^{3-}$ foi de $5,22 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Fig IV.1: Gráfico de concentração (C) vs absorvância (A) da banda MLCT em 421 nm para o complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic}]^{3-}$.

O valor de absorvância da banda Soret da porfirina protonada, resultante da dissociação da PPCF foi de 0,72 em 442 nm. Utilizando o valor encontrado por Araki [135,136] para a absorvidade molar da $[\text{H}_4\text{TPyP}]^{2+}$ em água ($\epsilon = 10^5,4$), foi obtido a concentração da solução como sendo $2,9 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$. Assim, multiplicando-se os valores de concentração encontrados pelos respectivos volumes, obtém-se como sendo 9 a relação dos números de mols entre as espécies $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic}]^{3-}$ e $[\text{H}_4\text{TPyP}]^{2+}$. O resultado é razoável, considerando que não foi efetuada nenhuma purificação da nova porfirina aniônica após sua síntese. Além disso, foi verificado que uma pequena parcela da porfirina, embora bastante solúvel em meio ácido, ficou retida no celite. Logo, a relação molar encontrada entre o pentacianoferrato e a porfirina foi um pouco superior ao esperado.

IV.2 Preparação dos materiais análogos ao Azul da Prússia

Os materiais do tipo Azul da Prússia foram obtidos pela precipitação da PPCF na presença de um sal de metal de transição. Após a precipitação o sólido foi lavado com água desionizada e separado por centrifugação. Esse procedimento foi repetido no mínimo 4 vezes para remoção total dos sais solúveis.

Na figura IV.2A é mostrado a imagem ampliada da PPCF obtidas em microscópio óptico (50x). A PPCF sólida exibe aparência bastante mais fina e dispersa. Por outro lado, a PPCF/Ni é uma material mais dúctil devido, provavelmente, a formação da matriz do tipo Azul da Prússia. Na figura IV.2 é observado uma imagem ampliada da PPCF/Ni em que o material se encontra bastante compactado. Os materiais são bastante homogêneos, não sendo observados regiões com diferentes colorações. Os pontos mais claros na figura IV.2A devem-se ao reflexo da fonte do microscópio.

Fig. IV.2: Imagens obtidas em microscópio Shimadzu AIM-8800 (x50) dos sólidos de: A) PPCF e B) Ni/PPCF.

IV.3 Preparação dos eletrodos de PPCF/Ni em pasta de carbono

O eletrodo de pasta de carbono foi preparado pela mistura de uma parte em massa de PPCF/Ni, duas partes de carbono grafite e o mínimo de óleo mineral Nujol, para formação de uma pasta com propriedade aderente ao eletrodo. Uma pequena quantidade de KNO_3 adicionada à mistura confere uma melhor resposta eletroquímica. A cavidade do eletrodo (Fig. IV.3) é preenchida com a pasta resultante. Em seguida é feita uma pressão de modo a obter uma superfície plana e evitar espaços vazios dentro da cavidade. O contato elétrico é feito por meio de um fio helicoidal de platina, que se encontra na cavidade do eletrodo.

Fig. IV.3: Esquema do eletrodo de pasta de carbono.

IV.4 Preparação dos eletrodos de Ni modificados com PPCF

Eletrodos de níquel foram confeccionados utilizando discos de Ni (Aldrich; 99.999 %; 0,3 cm²) em tubos de Teflon. Os experimentos de voltametria cíclica utilizando apenas o eletrodo de níquel metálico em contato com a solução de KNO₃ indicaram que a oxidação do Ni ocorre em potenciais superiores a 0.6 V (vs EPH). Foi observado que a formação dos filmes não é satisfatória ao se utilizar sais de Cl⁻ como eletrólito suporte devido, muito provavelmente, a formação de cloro complexos na superfície.

Numa primeira etapa, os filmes de PPCF/Ni foram preparados através de diversas varreduras de potencial na faixa de 0,2 à 0,7 V, em solução 10⁻⁴ mol.dm⁻³ da PPCF, KNO₃ 0,2 mol.dm⁻³. A faixa de potencial deve ter um limite superior suficiente para provocar a oxidação do níquel com a formação de íons Ni²⁺. A medida que é gerado Ni²⁺ na superfície, a PPCF em solução precipita e se adere à superfície, formando o complexo análogo ao Azul da Prússia.

Nessa condição, foi observado um aumento progressivo na intensidade de corrente na região de 0,5 V a cada varredura (Fig. IV.4). O aumento progressivo na intensidade de corrente indica uma elevação na concentração superficial do material eletroativo no eletrodo. Após dezenas de ciclos, foi obtido um filme de cor esverdeada e resistente a diversas lavagens com água desionizada.

No entanto, filmes mais homogêneos foram obtidos por meio galvanostático, com densidade de corrente $0,33 \text{ mA.cm}^{-2}$ ($6,7 \text{ mC.cm}^{-2}$) (Fig. IV.5). Essa condição foi determinada a partir de vários experimentos com variação de cada parâmetro. A concentração superficial de PPCF pode ser estimada pela passagem de carga pela área do eletrodo, considerando que a PPCF se coordene a quatro íons Ni^{2+} e que este tenha número de coordenação 6. O valor encontrado é de $3 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$. Na figura IV.5 é mostrada a curva cronopotenciométrica de formação do filme. Como a imobilização da PPCF sobre a superfície é imediata, o aumento no potencial durante o processo deve-se, provavelmente, a um aumento da resistência ôhmica em função do crescimento do filme. Neste intervalo, não é observado mudança de inclinação da reta, o que sugere a ocorrência de um único processo. Esse resultado indica que não está havendo rearranjo na estrutura do material do tipo Azul da Prússia. Repetindo-se o experimento, utilizando-se uma faixa de tempo maiores, foi observado um aumento na inclinação da reta após 20 s.

Fig. IV.4: Formação do filme de PPCF sobre eletrodo de Ni a partir de varreduras de potencial a 100 mV.s^{-1} utilizando um eletrodo de Ni em uma solução $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ de PPCF, KNO_3 $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$.

Fig. IV.5: Formação do filme de PPCF por meio galvanostático ($0,33 \text{ mA.cm}^{-2}$) em solução $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ de PPCF.

V. PROPRIEDADES DA PPCF
E DOS MATERIAIS DO TIPO
AZUL DA PRÚSSIA

V.1 Espectros de Massa - Electrospray

A espectroscopia de massa [137] é provavelmente uma das técnicas mais empregadas na química, devido ao grande número de informações que podem ser obtidas, tais como: 1) composição química, 2) estrutura de compostos orgânicos, inorgânicos e moléculas biológicas, 3) dados qualitativos e quantitativos de misturas, 4) estrutura e composição de superfícies, 5) distribuição isotópica de átomos em amostras.

A partir da década de 50, a espectroscopia de massa vem sendo intensamente utilizada na identificação e elucidação de estrutura de compostos orgânicos formando com a espectroscopia UV-Vis, infravermelho e RMN um conjunto de técnicas que revolucionou a identificação de estruturas químicas. As aplicações da espectroscopia de massa tiveram grandes mudanças após a década de 80, causadas principalmente pelo advento de novos métodos de ionização de moléculas não voláteis e termicamente lábeis. A formação de íons gasosos é o ponto de partida na espectroscopia de massa e sua aplicabilidade é ditada pelo processo de ionização. Além disso, o espectro é intensamente dependente do processo de ionização. Os métodos de ionização podem ser separados em duas categorias: a) método de fase gasosa e b) de dessorção. No primeiro método, a amostra é vaporizada e em seguida ionizada, sendo restrito a moléculas termicamente estáveis, com temperatura de ebulição inferior a 500 °C. No caso *b*, a amostra sólida ou líquida é convertida diretamente em íons gasosos. A grande vantagem dos métodos de dessorção é que são aplicáveis à amostras não voláteis ou termicamente lábeis. Esses métodos incluem o FD (field desorption), PD (plasma desorption), LD (laser desorption), FAB (fast atom bombardment), SIMS (secondary ion mass spectroscopy), TS (thermospray ionization) e ESI (electrospray ionization).

A espectroscopia de massa ESI [138,139] foi primeiro descrita em 1984 e, rapidamente, se tornou uma das técnicas mais importantes na análise de biomoléculas. Técnicas como o FAB podem ser utilizadas para análise de moléculas com 25 kg.mol⁻¹, enquanto que com a técnica ESI, esse limite pode alcançar 100 kg.mol⁻¹. Ainda assim é mantida a alta precisão, propriedade que lhe confere vantagem sobre outras técnicas. Somente nos últimos anos o método ESI tem sido utilizado na caracterização de espécies inorgânicas e polímeros sintéticos, porém estudos

envolvendo compostos de coordenação ainda são bastante escassos na literatura.

A fonte do equipamento de eletrospray é tipicamente constituída de um capilar de metal ou vidro, que abriga a amostra líquida. A amostra é constituída de misturas $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ ou $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, contendo o analito. CH_3OH ou CH_3CN é utilizado como eluente. Outros aditivos são adicionados, tais como ácido acético, para prevenir a precipitação. O potencial aplicado ao capilar para a vaporização da amostra é, normalmente, da ordem de 3 a 6 kV e o potencial no cone, necessário para fragmentação da amostra, é da ordem de volts a dezenas de volts. O fluxo da solução é da ordem de 1 a 10 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

O espectro de massa no modo ES- do TPPS a potencial de cone em 30 V (Fig. V.1) apresenta o pico do íon molecular em $m/z = 232,4$, correspondente ao fragmento de carga 4- (Tabela V.1). Outros picos em 312,0 e 317,6 também foram observados (Fig. V.1). No espectro registrado a 40 V, o pico em $m/z = 282,3$ é atribuído ao fragmento TriPPS, ou seja, sem um grupo HSO_3^- e com carga 3-. Com o aumento da voltagem do cone, o número de picos aumenta e a atribuição é dificultada. O anel porfirínico é relativamente grande e sua reatividade no electrospray deve ser alta, gerando um número grande de fragmentos. O pico observado em 317,6 deve-se, provavelmente, a um produto da ruptura do anel porfirínico.

Tabela V.1 - Observação e atribuição dos fragmentos no MS modo ESI- de uma solução 0,5 $\mu\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ de TPPS.

<i>Voltagem (V)</i>	<i>m/z</i>	<i>Intensidade Relativa (%)</i>	<i>Saída do grupo</i>	<i>Carga do fragmento*</i>
30	317,6	20	?	?
30	312,0	20	SO_3	-3
30	232,4	100		-4
40	317,6	80	?	?
40	312,0	50	SO_3	-3
40	283,3	100	HSO_3	-3
40	232,4	50		-4

* carga do íon correspondente ao pico.

Fig. V.1: Espectro de massa ES- de TPPS. Voltagem de cone 30 V.

Ao contrário do TPPS, cujo espectro de massa é relativamente simples, o hexacianoferrato(II) e hexacianoferrato(III) (Fig. V.2, V.3) são bastante reativos quando vaporizados no electrospray. Para essas duas espécies não foram observados os picos correspondentes aos íons moleculares, mesmo quando foram aplicadas baixas voltagens de cone, por exemplo 15 V. No entanto essas duas espécies apresentam espectros com os mesmos picos, mas de intensidades relativas diferentes (Tabela V.2 e V.3).

Fig. V.2: Espectro de massa ES- de hexacianoferrato(III) de potássio. Voltagem de cone 15 V.

Fig. V.3: Espectro de massa ES- de hexacianoferrato(III) de potássio. Voltagem de cone 40 V.

Tabela V.2 - Observação e atribuição dos fragmentos no MS modo ESI- de uma solução 0,5 $\mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ de hexacianoferrato(II) de potássio

<i>Voltagem (V)</i>	<i>m/z</i>	<i>Intensidade Relativa (%)</i>	<i>Fragmento</i>
15	159,5	25	$\text{Fe}(\text{CN})_4^-$
15	133,6	100	$\text{Fe}(\text{CN})_3^-$
15	92,7	30	$\text{Fe}(\text{CN})_5^{2-}$
15	79,7	15	$\text{Fe}(\text{CN})_4^{2-}$
40	159,6	20	$\text{Fe}(\text{CN})_4^-$
40	133,6	50	$\text{Fe}(\text{CN})_3^-$
40	107,6	100	$[\text{Fe}(\text{CN})_2]^-$
50	159,6	10	$\text{Fe}(\text{CN})_4^-$
50	133,6	35	$\text{Fe}(\text{CN})_3^-$
50	107,6	100	$[\text{Fe}(\text{CN})_2]^-$

Tabela V.3 - Observação e atribuição dos fragmentos no MS modo ESI- de uma solução 0,5 $\mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ de hexacianoferrato(III) de potássio.

<i>Voltagem (V)</i>	<i>m/z</i>	<i>Intensidade Relativa (%)</i>	<i>Fragmento</i>
15	159,5	20	$\text{Fe}(\text{CN})_4^-$
15	133,6	100	$\text{Fe}(\text{CN})_3^-$
15	92,7	25	$\text{Fe}(\text{CN})_5^{2-}$
15	79,7	10	$\text{Fe}(\text{CN})_4^{2-}$
30	159,5	20	$\text{Fe}(\text{CN})_4^-$
30	133,6	100	$\text{Fe}(\text{CN})_3^-$
30	107,6	45	$[\text{Fe}(\text{CN})_2]^-$
40	159,6	10	$\text{Fe}(\text{CN})_4^-$
40	133,6	100	$\text{Fe}(\text{CN})_3^-$
40	107,6	90	$[\text{Fe}(\text{CN})_2]^-$

Com voltagem de cone a 15 V (ES-), tanto para o hexacianoferrato(II) como para o hexacianoferrato(III), são observados os fragmentos com m/z em 92,7 e 79,7 correspondentes aos fragmentos monoméricos com cinco ligantes CN^- (Tabela V.2 e V.3). Acima de 30 V um pico com m/z em 107,6 aparece com intensidade relativa alta e os outros dois picos abaixo de $m/z=100$ desaparecem. O fragmento em m/z 107,6 foi atribuído ao fragmento $[Fe(CN)_2]^-$. Em 15 V o pico em 133,6, atribuído ao fragmento $Fe(CN)_3^-$ é o mais intenso para o hexacianoferrato(II) e hexacianoferrato(III), sendo que este fragmento continua sendo o mais estável (intensidade relativa mais alta) para o hexacianoferrato(III), mesmo a 30 e 40 V [139].

Os espectros MS-ESI do $[Fe(CN)_5isonic]^{3-}$, no modo ES-, são bastante semelhantes aos dos hexacianoferratos (Tabela V.2 e V.3), sendo o pico em 133,6 o mais intenso, comportamento mais parecido com o do hexacianoferrato(III) (Tabela V.3). No espectro do $[Fe(CN)_5isonic]^{3-}$ foi observado também o surgimento do pico em 107,6 em voltagem acima de 30 V. Não foi observado o pico do íon molecular ou mesmo um pico que pudesse ser atribuído a um fragmento de cianoferrato ligado ao isonic. Com isso pode se concluir que o ligante isonic é o mais lábil e é o primeiro a se descoordenar do ferro no cone de voltagem. O pico mais intenso, nas diferentes voltagens de cone, situado em 45,0 deve-se, provavelmente, ao fragmento amida e o pico com m/z em 78,6, observado somente em voltagens de cone mais altos, deve-se possivelmente, a um fragmento contendo piridina.

Nos espectros MS-ESI da PPCF, não foi observado o pico do íon molecular, considerando variação de carga 12- até 8-. Mesmo que a intensidade relativa do pico do íon molecular chegasse a 10%, este não seria resolvido devido ao grande número de picos com intensidades relativas de 1 a 10% na região de m/z 100 a 200. O espectro de massa da PPCF a 15 V no modo ES-, é complexo e diferente dos anteriormente discutidos. Os picos característicos dos cianoferratos (tabelas V.2 a V.4) não são observados, assim como o pico da TPyP é bastante discreto (< 5%). Por outro lado, o espectro contém uma série de picos de intensidade média abaixo de $m/z = 430$. Considerando a alta reatividade do ligante pentacianoferrato e o grande esqueleto carbônico do anel porfirínico, o número e complexidade das espécies geradas dificultam a atribuição dos picos. O pico de maior intensidade situado com m/z em 402,0 pode ser atribuído ao fragmento da PPCF tetracoordenado de carga 3- e sem 6 ligantes CN^- . Outro pico observado com m/z em 121,6 com intensidade relativa de 20% pode ser atribuído ao fragmento PPCF com perda de 1 CN^- e carga 11-. Outros picos com intensidades relativas

superiores a 10% foram observadas com m/z em 427,8 (25%), 318,9 (10%), 224,5 (30%), 158,3 (10%), 144,6 (15%), 80,5 (55%) e 78,6 (70%).

Tabela V.4 - Observação e atribuição dos fragmentos no MS modo ESI- de uma solução 0,5 $\mu\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ de $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic}]$.

<i>Voltagem (V)</i>	<i>m/z</i>	<i>Intensidade Relativa (%)</i>	<i>Fragmento</i>
15	159,5	10	$\text{Fe}(\text{CN})_4^-$
15	133,6	55	$\text{Fe}(\text{CN})_3^-$
15	92,7	50	$\text{Fe}(\text{CN})_5^{2-}$
15	79,7	5	$\text{Fe}(\text{CN})_4^{2-}$
15	90,7	15	?
15	45,0	100	CNH_2O^-
30	159,6	10	$\text{Fe}(\text{CN})_4^-$
30	133,6	60	$\text{Fe}(\text{CN})_3^-$
30	107,6	45	$[\text{Fe}(\text{CN})_2]^-$
30	45,0	100	CNH_2O^-
40	159,6	5	$\text{Fe}(\text{CN})_4^-$
40	133,6	55	$\text{Fe}(\text{CN})_3^-$
40	107,6	55	$[\text{Fe}(\text{CN})_2]^-$
40	78,7	10	C_5NH_4^-
40	45,0	100	CNH_2O^-

Em voltagem de cone em 30 V, os picos característicos dos cianoferratos são observados com m/z em 159,5 (100%), 133,6 (10%) e 92,6 (85%) e os picos referentes à TPyP aparecem com maior intensidade do que a 15 V (Tabela V.5). Os picos não atribuídos do espectro a 15 V também são observados, mas com intensidades relativas mais baixas. Essa intensidade diminui gradualmente quando se aumenta a voltagem para 40 e 50 V. Com o aumento da voltagem, também diminui o número de picos na região de m/z 100 a 200, permanecendo somente a série de picos bastante intensa, característica de cianoferratos. Assim, com o aumento da voltagem,

uma parcela das PPCF deve estar sofrendo a descoordenação dos grupos cianoferratos e o espectro resultante é a sobreposição do espectro da 3-TPyP, pentacianoferrato e PPCF. No modo ES+ o pico de maior intensidade com m/z em 242,0 é atribuído ao íon $[N(C_4H_9)_4]$ de carga 1+.

Fig. V.4: Espectro de massa ES- de PPCF. Voltagem de cone 15 V.

Fig V.5: Espectro de massa ES- da PPCF. Voltagem de cone 40 V.

Tabela V.5 - Observação qualitativa do espectro MS no modo ES- de uma solução 0,5 $\mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ de PPCF.

<i>Voltagem (V)</i>	<i>Observação no MS</i>
15	<ul style="list-style-type: none"> • Não apresenta os picos característicos dos cianoferratos: $m/z = 92,7; 107,6; 159,5$ e $133,6$. • Pico da TPyP bastante discreto: $m/z = 618,9$. • Grande número de picos na região de m/z 100 a 200. • Pico mais intenso ($m/z = 402,0$) pode ser indício do fragmento tetracoordenado.
30	<ul style="list-style-type: none"> • Os picos característicos dos cianoferratos tornam-se mais intensos, principalmente: $m/z = 133,6; 159,5$ e $107,6$. • O pico da TPyP fica mais intenso ($m/z = 616,8; 617,9$ e $618,9$). • Série de picos observados no espectro a 15 V diminuem de intensidade, mas a região de m/z 100 a 200 ainda contém grande número de picos.
40	<ul style="list-style-type: none"> • Os picos característicos dos cianoferratos tornam-se ainda mais intensos: $159,5; 107,6$ e $133,6$. • O pico da TPyP fica mais intenso ($m/z = 616,8; 617,9$ e $618,9$). • Série de picos observados no espectro a 15 V diminuem de intensidade e desaparecem os picos de baixa intensidade na região de m/z 100 a 200.

V.2 Back-Bondig, Efeito Mesomérico e Efeito Indutivo

A piridina, como os ligantes do tipo N-heterocíclicos, se coordena a metais por interação σ , mas devido a presença de orbitais π^* (Fig. V.6), também existe uma interação do tipo π com os orbitais não-ligantes t_{2g} do metal. Esta interação, caracterizada por uma maior distribuição de densidade eletrônica do metal e consequente estabilização dos níveis t_{2g} , é denominada retro-doação (*back-bonding*). Deste modo, é esperado que a interação por "back-bonding" seja mais forte quanto menor for a energia dos níveis π^* do ligante N-heterocíclico. Essa energia é diminuída com a inserção de grupos removedores de densidade eletrônica no anel aromático.

A substituição de um hidrogênio por outro grupo num anel aromático altera todas as propriedades, como estrutura eletrônica e reatividade da molécula. As alterações sofridas pela molécula dependem de dois efeitos competitivos gerados pela presença do substituinte: o efeito indutivo e o efeito mesomérico.

Fig. V.6: Orbitais π^* de simetria a_u e b_{2u} . Figura gerada através de cálculo semi-empírico, modo PM3 no software HyperChem v. 6.0. As posições do anel piridínico estão indicados na figura.

Qualquer grupo substituinte causa um efeito indutivo no anel. Isto significa que um substituinte mais eletronegativo que o átomo de H, tem a tendência de remover a densidade eletrônica do anel aromático. Nesse caso todas as posições do anel sofrem essa influência. Contudo, as posições dos substituintes são diferentemente influenciadas devido ao efeito mesomérico, isto é, as estruturas de ressonância favorecem mais certas posições em relação a outras.

Um exemplo que ilustra bem esse efeito é a dos ligantes piridina (py) e seus ciano-derivados: 3-CNpy e 4-CNpy em complexos de pentacianoferrato [140]. A maior estabilização dos níveis não ligantes t_{2g} implica na maior estabilização do estado mais baixo de oxidação, que no caso do pentacianoferrato é a de estado Fe^{II} de configuração $t_{2g}^6 e_g^0$. Devido a essa estabilização, o potencial redox do par Fe^{III}/Fe^{II} é deslocado para valores mais positivos, o que pode ser observado pela técnica de voltametria cíclica.

O complexo $[Fe(CN)_5py]^{3-}$ tem um $E_{1/2}$ de 0,438 V (vs EPH). Já seu derivado 3-CNpy apresenta um $E_{1/2}$ de 0,613 V e o derivado de 4-CNpy de 0,675V. Isso indica que o substituinte nitrila possui uma eletronegatividade muito superior ao do hidrogênio e portanto tem um efeito mais intenso de remoção de densidade eletrônica sobre o anel piridínico. Entretanto, o potencial redox é mais deslocado positivamente no caso do isômero na posição *para* que em *meta*, devido a uma maior interação π nessa posição, favorecida pelo efeito mesomérico.

No voltamograma de 1 mmol.dm⁻³ de PPCF (Fig. V.7), na faixa de 0.02 a 0.82 V (vs EPH), foi observado um par redox com $E_{1/2} = 0.45$ V. Isso corresponde a um deslocamento de 0.11 V em relação ao $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$ que possui $E_{1/2}$ de 0.34 V. Além disso, o valor encontrado de $E_{1/2}$ é coerente com os de complexos análogos de pentacianoferratos com ligantes N-heterocíclicos. Deste modo, esse resultado é um forte indício da coordenação do pentacianoferrato ao resíduo piridínico da 3-TPyP.

Na tabela V.6 encontram-se valores de $E_{1/2}$ para complexos de pentacianoferrato (II). O valor obtido de $E_{1/2}$ para PPCF é pouco superior ao observado para o $[Fe(CN)_5py]^{3-}$. Isso sugere que a porfírina exibe um efeito de estabilização dos níveis π^* do resíduo piridínico. Logo, na conformação mais estável dessa supermolécula, existe uma interação entre níveis da porfírina e dos resíduos piridínicos, ou seja, os anéis piridínicos não são totalmente perpendiculares ao plano do anel porfirínico.

Fig. V.7: Voltametria cíclica a diversas velocidades de varredura de uma solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ de PPCF em KNO_3 0.2 mol.dm^{-3} .

Tabela V.6 - $E_{1/2}$ (vs EPH) de alguns complexos de pentacianoferratos(II)

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$E_{1/2} (\text{V})$
H_2O	0,375
NH_3	0,340
py	0,438
isonic	0,494
dmso	0,850
CO	1,180

Dados obtidos por Macartney [141].

Além do potencial redox, a estabilização por back-bonding afeta outras propriedades, que serão mencionadas nos capítulos a seguir.

V.3 Espectros Eletrônicos

O modelo utilizado para descrever o comportamento eletrônico de porfirinas e metaloporfirinas é o de quatro orbitais de fronteira proposto por Gouterman [142-146].

Nesse modelo, uma metaloporfirina de simetria D_{4h} possui orbitais ocupados de maior energia (HOMO) de simetria $a_{1u} (\pi)$ e $a_{2u} (\pi)$ e orbital vazio de menor energia (LUMO) degenerado de simetria $e_g (\pi)$. O orbital de simetria a_{1u} possui regiões nodais localizadas nos carbonos *meso* e nos átomos de nitrogênio pirrólicos, enquanto que o orbital de simetria a_{2u} apresenta menor densidade eletrônica sobre os átomos de carbono pirrólicos. Deste modo, o primeiro é mais sensível ao efeito de substituintes nos carbonos β pirrólicos, enquanto que o segundo é mais sensível aos substituintes nas posições *meso* e ao metal central do anel. Os orbitais a_{1u} e a_{2u} possuem energias muito próximas e podem ser considerados como "quase" degenerados. Desta forma os níveis de energia podem estar invertidos, dependendo do tipo e posição dos substituintes no anel e do metal central.

Os estados excitados possuem a mesma simetria E_u , causando uma forte interação que resulta no rompimento da degenerescência, gerando dois níveis com energias bastante distintas. Assim, as intensidades das transições dependem da interação dos dipolos momento de transição. O dipolo momento de transição para o estado excitado de maior energia é dado pela soma, enquanto que para o estado excitado de menor energia é dado pela diferença. Consequentemente, a transição de maior energia é totalmente permitida, sendo então transições com intensidades elevadas (banda B ou Soret). Por outro lado, a transição de menor energia (bandas Q) envolve transições proibidas e possuem intensidades menores que a banda B (Fig. V.8).

O modelo deveria levar ao aparecimento de apenas duas bandas na região do visível, porém nos espectros de metaloporfirinas são observados além da banda B, duas bandas Q na região de 500 a 650 nm. A banda Q de menor energia, denominada $Q_{(0,0)}$ (também chamada de banda α), tem origem puramente eletrônica enquanto que a segunda, denominada $Q_{(1,0)}$ (ou β), envolve o estado vibracional v_0 do estado fundamental e v_1 do estado excitado. Estudos de espectros em fase de

vapor mostraram a existência de outra banda deslocada hipsocromicamente em relação a banda B, a qual foi atribuída à transição $B_{(1,0)}$. Além disso, nos espectros de metaloporfirinas são observadas bandas na região do ultravioleta, geralmente de baixa intensidade, denominadas bandas N, L e M (Fig. V.8).

Fig. V.8: A) espectro eletrônico de Ni(porfirina). Banda B e Q indicadas no gráfico. B) esquema de estados de energia e transições das bandas B e Q para metaloporfirinas (simetria D_{4h}) e ao lado para base livre (simetria D_{2d}) [139].

No caso de porfirinas base livre são observadas quatro bandas na região de 500 a 650 nm. Esse fenômeno é atribuído a diminuição da simetria de D_{4h} para D_{2d} e consequente rompimento da degenerescência do estado E_u , desdobrado nos componentes x e y. Isso realmente é observado no espectro em solução aquosa da PPCF (Fig. V.9). No espectro UV-Vis da PPCF é observado a banda Soret em 413 nm e as bandas $Q_{y(0-1)}$ em 517, $Q_{y(0-0)}$ em 550, $Q_{x(0-1)}$ em 585 e $Q_{x(0-0)}$ em 640 nm (Fig. V.9 detalhe). Além disso era esperado o aparecimento da banda envolvendo a transição $Fe^{II} \rightarrow py(3-TPyP)$ (MLCT). Entretanto esta deve estar encoberta pela banda Soret, já que o ϵ (absortividade molar) da banda Soret ($\sim 10^5$) [134] é cerca de 200 vezes maior que o ϵ da banda MLCT de pentacianoferratos coordenados a ligantes piridínicos (5×10^2) [141].

Fig. V.9: Espectro eletrônico de uma solução de $1 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ da PPCF em água. No detalhe ($[PPCF] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) é observado as quatro bandas Q.

O espectro de absorção de uma solução aquosa de PPCF, a qual se adicionou NH_4OH até atingir pH 9 (Fig. V.10), quase se sobrepõe ao espectro em pH 7 (Fig. V.9), desaparecendo no entanto o ombro na região de 433 nm (Fig. V.10). Por outro lado, no espectro UV-Vis de uma solução pH 1, a banda Soret da porfirina sofre um deslocamento batocrômico para 433 nm e o perfil das bandas Q muda significativamente (Fig. V.10) gerando apenas duas bandas. Esse resultado

indica a biprotonação do anel, levando a um aumento de simetria para D_{4h} .

Fig. V.10: Espectros eletrônicos da PPCF em água, em pH 9 e em pH 1.

Pelo fato da banda MLCT ficar encoberta pela banda Soret, as mudanças espectrais em função do potencial aplicado, na faixa de -0,1 V até 0,5 V (Fig. V.11), região que compreende o par Fe^{II}/Fe^{III} (Fig. V.7), são quase imperceptíveis. Apenas quando é aplicado um potencial mais positivo (0,7 V) foi observado a diminuição da intensidade das bandas Soret e Q, resultado coerente com a oxidação do anel porfirínico. Para melhor visualizar as mudanças espectrais associadas ao par Fe^{II}/Fe^{III} , o espectro diferencial entre as curvas correspondentes a espécie reduzida (-0.1 V) e oxidada (0.5 V), respectivamente, foi obtido. Na curva diferencial (Fig V.11 detalhe) é observado um máximo em 435 nm com intensidade cem vezes menor que a da banda Soret. O resultado sugere a presença de uma banda de transferência de carga $Fe^{II} \rightarrow py(3-TPyP)$ em torno de 435 nm. Esse valor é coerente com o esperado, em comparação com outros complexos similares (vide Tabela V.7).

Tabela V.7 - MLCT de alguns pentacianoferratos(II)

$[Fe(CN)_5L]^{n-} \cdot xH_2O$	$\lambda_{m\acute{a}x. (MLCT) (nm)$
py	362*
3-CNpy	411 [†]
isonic	435 ^{††}
pz	450*
4-CNpy	475 [†]

Dados obtidos por *Toma [134], [†]Morino [140] e ^{††}Macartney [141]
 (py, isonic, 3-CNPy, 4-CNpy – vide lista de abreviaturas; pz =
 pirazina)

Fig. V.11 - Espectroeletróquímica em água da PPCF, ($2 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$). No detalhe espectro diferencial da PPCF em -0.1 V e 0.5 V.

V. 4 Espectroscopia Raman Ressonante e no Infravermelho

O espalhamento Raman, previsto por A. Smekal em 1923 e descoberto por C.V. Raman em 1928, é resultado do choque inelástico de radiação eletromagnética monocromática, geralmente no visível ou no ultravioleta, com moléculas. As frequências vibracionais são determinadas pelas diferenças entre as frequências das radiações espalhadas e a da radiação incidente. A espectroscopia Raman [147] portanto, transfere as informações obtidas no infravermelho para a região do visível, ou ultravioleta. Fisicamente, a espectroscopia Raman envolve um mecanismo diferente da espectroscopia no Infravermelho, na qual a frequência da radiação incidente tem energia correspondente a diferença entre dois estados vibracionais e portanto, o processo envolve uma ressonância entre a transição vibracional e a radiação eletromagnética. Embora através das duas técnicas sejam obtidos os mesmos valores de frequência para um dado modo normal, o fato de estarem envolvidos diferentes mecanismos faz com que os espectros não sejam, necessariamente, idênticos.

O efeito Raman possui baixíssima eficiência. Somente cerca de 1 em cada 10^8 fótons é espalhado inelasticamente. O restante dos fótons espalhados elasticamente dão origem a linha Rayleigh. Entretanto, a medida que a frequência da radiação excitante se aproxima da frequência necessária para promover a molécula a um estado eletrônico excitado, ocorre uma intensificação do espalhamento (de até 10^5 vezes). Esse fenômeno é denominado espalhamento Raman pré-ressonante ou Raman ressonante [148].

No caso de porfirinas e metaloporfirinas [148-156], o espectro Raman ressonante é bastante particular, principalmente do ponto de vista teórico, devido a presença de polarização anômala de algumas bandas [156]. Os modos vibracionais simétricos dos anéis pirrólicos são bastante intensificados quando a molécula é excitada com comprimento de onda próximo a banda Soret. Neste caso a eficiência de espalhamento é aumentada devido a transição ser totalmente permitida. As bandas são menos intensificadas a medida que o comprimento de onda do laser excitante se aproxima das bandas Q, quando também se observa um fundo de fluorescência (Fig. V.12). No caso de piridilporfirinas, além da intensificação dos modos simétricos do anel porfirínico, também são intensificados os modos simétricos das piridinas.

Os espectros Raman ressonante da PPCF (Fig. V.13) e do material obtido pela precipitação com íons Ni^{2+} , PPCF/Ni (Fig. V.14), utilizando laser com radiação em 488 nm, são bem resolvidos. Entretanto, os dois espectros praticamente se sobrepõem, indicando que o anel porfirínico não sofre grande influência da matriz de Azul da Prússia. Os modos vibracionais envolvendo os complexos de pentacianoferratos não são observados. Isso deve-se, provavelmente, a absortividade molar da banda Soret ser muito superior a da banda MLCT.

Os espectros obtidos tanto para a PPCF quanto para a PPCF/Ni têm perfis muito semelhantes ao de outras metaloporfirinas, especialmente de níquel porfirinas [148,149]. Assim, as atribuições do espectro da PPCF (Tabela V.8) foram efetuadas em comparação às atribuições feitas por Spiro e colaboradores [148-149] do espectro de níquel octaetilporfirina (Fig. V.15) .

Fig. V.12: Espectro Raman ressonante da PPCF na forma de pó, 6328 Å. É observado o perfil de intensas bandas de fluorescência em relação às transições Raman ressonante.

Fig. V.13: Espectro Raman ressonante da PPCF, 4880 Å. Forte intensificação das bandas Raman ressonante, associadas aos modos normais envolvendo o anel porfirínico. Bandas referentes aos grupos pentacianoferratos não são observadas.

Fig. V.14: Espectro Raman ressonante da PPCF/Ni, 4880 Å. Forte intensificação das bandas Raman ressonante, associadas aos modos normais envolvendo o anel porfirínico. Bandas referentes aos grupos pentacianoferratos não são observadas.

Simétricos

Fig. V.15: Coordenadas de simetria dos modos vibracionais totalmente simétricos do anel porfirínico [148,149].

Tabela V.8: Atribuição do espectro Raman ressonante da PPCF.

ν / cm^{-1}	Atribuição
1548	$\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\beta)$
1492	$\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\beta)$
1448	$\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta)$
1363	$\nu(\text{C}_\alpha\text{-N})$
1287	$\nu(\text{py})$
1246	$\nu(\text{C}_m\text{-py})$
1085	$\nu(\text{C}_\beta\text{-H})$
1033	$\nu(\text{py})$
1000	$\nu(\text{py})$ assim
960	$\nu(\text{py}$ respiração)
832	$\delta(\text{py}$ def.)assim
790	$\delta(\text{py}$ def.)sim
663	$\delta(\text{py})$
333	$\delta(\text{porfirina})$

Diferentemente dos espectros Raman Ressonante, nos espectros infravermelho da PPCF e dos materiais análogos ao Azul da Prússia, os modos vibracionais envolvendo os pentacianoferratos são bastante intensos, principalmente, o estiramento ν_{CN} . No espectro infravermelho dos cianoferratos [157-162], as bandas mais importantes para a caracterização dos complexos correspondem ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, que se encontra na região de 2200 a 2000 cm^{-1} , modo vibracional tipo bending ($\text{M-C}\equiv\text{N}$), metal-carbono (M-C) e as deformações angulares M-CN e C-M-C , estes últimos modos observados na região abaixo de 500 cm^{-1} . A frequência do estiramento M-C e das deformações M-CN e C-M-C são bastantes sensíveis ao sexto ligante do pentacianoferrato. Entretanto, o estudo na região de baixa frequência é muitas vezes limitado pelos equipamentos tipo FTIR, que possibilitam obtenção de dados somente até 400 cm^{-1} . A frequência de estiramento $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ é bastante sensível à natureza do íon metálico,

eletronegatividade, estado de oxidação e número de coordenação. Entretanto as variações de frequência do estiramento são muito pouco influenciadas pela substituição do sexto ligante no pentacianoferrato. Considerando uma simetria C_{4v} do complexo de pentacianoferrato, são esperadas três bandas $\nu_{C\equiv N}$ no espectro infravermelho, duas de simetria A_1 e uma de simetria E. Na prática, isso nem sempre é observado. Por exemplo, no espectro infravermelho do nitroprussiato, são observados até sete máximos na região de 2100 cm^{-1} a 2200 cm^{-1} . Tosi [162] atribuiu as duas bandas de frequência mais alta como de simetria A_1 , uma para o ligante CN^- axial (frequência mais alta) e outra para o ligante CN^- equatorial e a banda mais intensa destas como de simetria E. As demais bandas devem-se a efeitos isotópicos e interações eletrostáticas e de ligações de hidrogênio com água.

No espectro FTIR da PPCF a banda mais intensa associada ao estiramento $C\equiv N$ encontra-se em 2055 cm^{-1} (Fig. V.16), enquanto que no complexo $[Fe(CN)_6NH_3]^{3-}$ utilizado como reagente, essa é observada em 2043 cm^{-1} (Fig. V.16). Embora a variação de frequência seja discreta, o resultado segue a ordem prevista considerando-se a interação por retro-doação π (seção V.1) [132]. Na tabela V.9 estão alguns valores de $\nu_{C\equiv N}$ para complexos similares. A banda de baixa intensidade, em frequência mais alta, na região de 2118 cm^{-1} é atribuída ao modo de simetria A_1 envolvendo os ligantes axiais. As frequências dos modos envolvendo os cianetos equatoriais do tipo A_1 e E são provavelmente muito próximos, dando origem a bandas largas e assimétricas.

Tabela V.9 - Frequências de estiramento CN para complexos de pentacianoferratos(II)

$[Fe(CN)_5L]^{n-} \cdot xH_2O$	$\nu_{CN} (\text{cm}^{-1})$
NH_3	2040
py	2050
Mepy	2050
isonic	2055
pz	2055
Mepz	2055
dmso	2060

Dados obtidos por Toma [134] (py, isonic, dmso – vide lista de abreviaturas; Mepy = 4-metilpiridina; pz = pirazina; Mepz = metilpirazina)

Fig. V.16: Espectro infravermelho do complexo de partida $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$, da 3-TPyP e da PPCF. Os espectros foram obtidos em pastilha de KBr.

Fig. V.17: Espectro infravermelho dos materiais do tipo Azul da Prússia. Sob as curvas é indicado o metal utilizado na precipitação da PPCF. Os espectros foram obtidos em pastilha de KBr.

No espectro do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$, o estiramento $\nu_{\text{Fe-C}\equiv\text{N}}$ é observado em 575 cm^{-1} (Fig. V.16). Porém, no espectro da PPCF existe um grande número de bandas na região abaixo de 1600 , atribuídas aos modos vibracionais do anel porfirínico [160] enquanto que os estiramentos MCN e MC não são observados. As bandas associadas a modos vibracionais do anel porfirínico não sofrem deslocamentos significativos com a coordenação dos grupos pentacianoferratos.

Os espectros infravermelho dos materiais do tipo Azul da Prússia (Fig. V.17) exibem bandas ν_{CN} deslocadas hipsocromicamente em relação à PPCF. O estiramento CN se encontra por volta de 2060 cm^{-1} para os compostos contendo Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} e 2085 cm^{-1} para o derivado de Zn^{2+} . Esse aumento na frequência se deve à formação da espécie com ligação em ponte Fe-CN-M [74,159,160] (no qual M é um metal de transição), que aumenta a constante de força envolvida no modo normal de vibração. Os complexos de pentacianoferrato(III) possuem, normalmente, frequências de estiramento ν_{CN} 50 a 80 cm^{-1} [134] deslocadas hipsocromicamente em relação ao respectivo complexo de pentacianoferrato(II).

Como no espectro Raman Ressonante, as bandas associadas aos modos vibracionais do anel porfirínico são encontradas nas mesmas frequências que no espectro da PPCF, sugerindo que o anel porfirínico não é significativamente influenciado pela matriz de Azul da Prússia. Além disso, o fato dos espectros dos materiais serem semelhantes sugere que as estruturas dos sólidos também sejam semelhantes, independentemente do metal coordenado em ponte com os cianoferratos.

V.5 Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe

A espectroscopia Mössbauer [163-165] é também chamada de Espectroscopia Nuclear Gama Ressonante. Como o próprio nome indica, seu estudo compreende transições nucleares provocadas pela radiação γ . Desde sua descoberta por Rudolf Mössbauer em 1957, o efeito já foi

observado em mais de 100 transições nucleares em mais de 40 elementos. Apesar da grande variedade de elementos que apresentam o efeito, cerca de 15 a 20 elementos tem aplicação prática na espectroscopia Mössbauer, sendo o ^{57}Fe o elemento mais estudado por esta técnica. A transição nuclear envolvida na espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe compreende o estado fundamental de spin nuclear $I=1/2$ e o estado excitado de spin $I=3/2$, cuja diferença de energia é de 14,4 keV. A fonte de radiação γ é particular para cada elemento analisado. Para o ^{57}Fe é utilizada uma fonte de ^{57}Co . A emissão de radiação γ deve-se ao decaimento radioativo, por meio de reação de captura de elétrons, como mostrado no esquema da figura V.18.

As transições nucleares envolvem linhas muito finas, da ordem de 10^{-9} eV, cujas energias apresentam pequenas variações em função do ambiente químico em que se encontra o núcleo de ferro. A radiação γ emitida pelo núcleo de ^{57}Co é contudo monocromática, sendo necessário movimentar a fonte em relação à amostra para provocar pequenas variações de frequência por meio do efeito Doppler. A fonte de ^{57}Co é presa num vibrador, com ajuste controlado de velocidade. Os espectros são obtidos por transmissão em função da velocidade de deslocamento da fonte dada em mm.s^{-1} . A medida é feita em relação à fonte de ^{57}Co e os valores são convertidos em relação a um padrão. Nossos resultados estão apresentados em relação ao ferro metálico.

Fig. V.18: Decaimento radioativo de ^{57}Co a ^{57}Fe por meio de reação de captura de elétrons. Esquema dos estados nucleares e a transição de 14,4 keV da espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe .

Na emissão de um fóton, o núcleo emissor sofre um recuo devido a conservação do momento linear. Do mesmo modo, o núcleo absorvedor também sofre um recuo ao absorver este fóton. O recuo sofrido pelo núcleo é sentido por toda a rede cristalina do sólido. Para transições vibracionais ou eletrônicas, onde a energia do fóton absorvido é inferior a dezenas de eV, o

recuo do átomo absorvedor é desprezível. Porém este efeito se torna considerável nas transições envolvendo radiação γ . Na figura V.19 está esquematizado o efeito do recuo nas distribuições de energia de radiação γ . O raio γ emitido tem o centro da distribuição em $E_t - E_r$, onde E_t corresponde aos 14,4 keV envolvidos na transição do estado $I = 3/2$ para o estado fundamental e E_r a energia envolvida no recuo, enquanto que a distribuição de energia para o átomo absorvedor (se este sofrer o recuo) está centrado em $E_t + E_r$. A região de sobreposição assinalada das curvas indica a região de ressonância.

Para a grande maioria dos elementos, é difícil aumentar a região de ressonância, necessitando então grandes quantidades do isótopo para a medida. Por outro lado, R. Mössbauer observou que uma fração dos raios γ são emitidos e absorvidos sem recuo, denominada "*fração livre de recuo*". A espectroscopia de ^{57}Fe , tem grande aplicação em virtude de sua abundância natural e por apresentar um alto valor de fração livre de recuo.

Fig. V.19: Distribuição de energia de raios γ . E_D corresponde a energia envolvida no efeito Doppler, E_t energia da transição do estado spin 3/2 para o estado fundamental, e E_r a energia envolvida no recuo. A área assinalada corresponde a região de ressonância.

Os espectros Mössbauer fornecem informações sobre o estado de oxidação, geometria do campo cristalino e o ambiente químico em que se encontram os núcleos de Fe. Os principais parâmetros analisados na espectroscopia Mössbauer são: o deslocamento isomérico (ou deslocamento

químico), desdobramento quadrupolar e o desdobramento magnético, esta somente para amostras ferro-magnéticas.

O deslocamento isomérico depende da interação eletrostática do ambiente externo na densidade de carga total no núcleo. Como somente elétrons s têm probabilidade de serem encontrados no núcleo, somente eles terão influência no deslocamento isomérico. O deslocamento isomérico (I.S.) é expresso como:

$$\text{I.S.} = 2K R^2 (\delta R/R) \{[\psi_{(0)}s]^2 - c\}, \quad (\text{i})$$

onde K é uma constante nuclear, c uma constante da fonte de raios γ , e δR a variação do raio nuclear durante a transição.

A diminuição de elétrons d implica em um aumento da densidade eletrônica no núcleo, isto é, $[\psi_{(0)}s]^2$ aumenta. Como na transição $I^{1/2} \rightarrow I^{3/2}$ o núcleo de ferro apresenta $\delta R < 0$, a diminuição de elétrons d fornecem valores menores de I.S.. Em consequência, o deslocamento isomérico do $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}$ tem um valor mais negativo que do $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}$. Os ligantes coordenados ao complexo de Fe também têm forte influência sobre o deslocamento isomérico, que segue uma ordem estabelecida pela interação por back-bonding, devido a remoção de densidade eletrônica do núcleo. Por exemplo, a substituição de um ligante NH_3 por um N-heterocíclico em um pentacianoferrato(II) provoca um deslocamento para valores mais negativos da ordem de 0.02 mm.s^{-1} . Já a substituição por um ligante CO provoca um deslocamento de 0.17 mm.s^{-1} [141,166-167].

Os níveis nucleares podem ser degenerados dependendo do valor do spin nuclear I , onde o número de estados é dado por $m_I = I, I-1, \dots, -I$, e $n = 2I+1$. Núcleos com I maior ou igual a 1 possuem um momento de quadrupolo. O acoplamento desse momento de quadrupolo com o gradiente do campo elétrico ao redor do núcleo rompe a degenerescência dos níveis nucleares. O desdobramento quadrupolar é definido como:

$$\text{Q.S.} = \frac{1}{2} e^2 q Q (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (\text{ii})$$

onde Q é o momento de quadrupolo no núcleo, eq é a componente z do tensor gradiente campo elétrico e η o parâmetro dependente do campo elétrico ao redor do núcleo.

Nos complexos que pertencem ao grupo T_d ou O_h , por exemplo o hexacianoferrato, o campo elétrico ao redor do núcleo é esférico e portanto o desdobramento quadrupolar é zero. Assim o espectro Mössbauer de um complexo T_d ou O_h apresenta um pico único na posição de seu deslocamento isomérico. Por outro lado, complexos pertencentes a grupos de menor simetria, por exemplo pentacianoferratos, o campo elétrico em z é diferente daquele no plano xy , levando ao desdobramento quadrupolar. Assim, nos espectros Mössbauer dessas espécies os picos aparecem na forma de dubletos, onde o centro de simetria dos dois picos indica o deslocamento isomérico e a distância entre os picos é o desdobramento quadrupolar, Q.S. (Fig. V.20). O valor do desdobramento quadrupolar é proporcional à componente z do gradiente do campo elétrico.

Fig. V.20: Esquema da transição de 14.4 keV do ^{57}Fe . a) O deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar. b) Espectro Mössbauer mostrando os dois parâmetros.

No caso da PPCF foi obtido um espectro Mössbauer mal resolvido, com muita dispersão dos pontos, ao qual não foi possível aplicar uma análise computacional acurada. Entretanto, mesmo sem esta análise, pode se verificar que no espectro o deslocamento isomérico (I.S.) é igual a $-0,01 \text{ mm.s}^{-1}$ e o desdobramento quadrupolar (Q.S.) equivale a $0,64 \text{ mm.s}^{-1}$ (Fig. V.21).

Fig. V.21: Espectro Mössbauer da PPCF. Bórax foi utilizado como matriz.

O deslocamento isomérico de $-0,01 \text{ mm.s}^{-1}$ sugere que os pentacianoferratos na PPCF estão no estado de oxidação II spin baixo, valor coerente com o esperado para a coordenação de ligantes N-heterocíclicos [166,167]. Na tabela V.10 encontram-se alguns valores de I.S. para complexos de pentacianoferratos(II).

Assim, como o valor do estiramento ν_{CN} (Tabela V.9) observado na espectroscopia infravermelho e o valor do $E_{1/2}$ (Tabela V.2) observado na voltametria cíclica, o deslocamento isomérico obtido na espectroscopia Mössbauer também sugere que há uma interação por retro-dação π superior na PPCF do que no complexo análogo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$.

Tabela V.10 - Deslocamentos isoméricos de alguns complexos de pentacianoferratos(II). Os valores estão mostrados em relação a Fe metálico.

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	<i>I.S. (mm.s⁻¹)</i>
H ₂ O	0,039
NH ₃	0,027
py	0,004
Mepz	0,004
dmsO	-0,032
CO	-0,140

Dados obtidos por Monaghan [166] (Mepz = metilpirazina).

No espectro Mössbauer da PPCF há uma dispersão muito grande dos pontos devido, provavelmente, ao fato da amostra estar muito diluída para o experimento. Por outro lado, a existência de isômeros conformacionais devem alargar os picos. Diferentemente, os espectros dos materiais do tipo Azul da Prússia (Figs. V.22-V.24) apresentam melhor resolução, provavelmente, devido a uma estrutura muito mais rígida, onde os cianoferratos estão ligados em ponte, o que aumentaria a região de ressonância (Fig. V.19).

O espectro do material obtido pela precipitação com íons Fe^{3+} (Fig. V.22) possui um dubleto com $\text{I.S.} = 0,365 \text{ mm.s}^{-1}$ e $\text{D.Q.} = 0,72 \text{ mm.s}^{-1}$, atribuído ao núcleo de ferro spin baixo (tipo 1), e mais um singleto (tipo 2) que se apresenta como um ombro em $\text{I.S.} = -0,42 \text{ mm.s}^{-1}$. Este singleto foi atribuído ao núcleo de Fe^{III} . Esse resultado indica que o núcleo de ferro spin alto possui simetria O_h .

O resultado mais interessante foi obtido no espectro da amostra precipitada com íons Ni^{2+} (Fig. V.23). O espectro da PPCF/Ni apresenta dois dubletos indicando a presença de dois sítios distintos de ferro spin baixo na estrutura. O primeiro tipo (tipo I) de ferro está associado ao dubleto com I.S. = $0,01 \text{ mm.s}^{-1}$ e Q.S. de $0,88 \text{ mm.s}^{-1}$. O segundo (tipo II) possui I.S. = $-0,08 \text{ mm.s}^{-1}$ e Q.S. = $1,81 \text{ mm.s}^{-1}$ e pode ser visualizado pelos ombros nas regiões de -1 mm.s^{-1} e $+0,9 \text{ mm.s}^{-1}$. O resultado indica que esses dois tipos de ferro estão sofrendo diferentemente a influência dos núcleos de Ni^{2+} na matriz, sendo que o primeiro é mais fortemente afetado. Isso pode ser concluído analisando o valor relativamente elevado de Q.S., o que indica um elevado valor do tensor gradiente campo elétrico para o primeiro núcleo de ferro. Esse alto valor para o tensor deve-se, provavelmente, a maior proximidade da carga positiva do núcleo de níquel. A presença de dois dubletos também é observado no espectro do análogo de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isonic}]^{3-}$ e Ni^{2+} do Azul da Prússia. Porém, esse comportamento não foi observado em materiais insolúveis obtidos a partir do nitroprussiato [168].

A presença de dois sítios distintos de ferro no material está de acordo com o proposto por Sinha e colaboradores [74] (seção I.5, Fig. I.18) que sugeriram a presença de dois sítios distintos de ferro nos filmes de $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{bipy}]^{2-}$ imobilizados em eletrodos de níquel. O mesmo autor observou porém que os eletrodos de níquel modificados com hexacianoferrato apresenta apenas um único par redox e neste caso um único sítio de ferro estaria presente (Fig. I.17). Isso também pode ser verificado no espectro Mössbauer do hexacianoferrato(II) de Ni^{2+} que possui um único singleto com I.S. = $-0,09 \text{ mm.s}^{-1}$ (Fig. V.24).

Fig. V.22: Espectro Mössbauer de ^{57}Fe de PPCF/ Fe^{III} . Bórax foi utilizado como matriz. As curvas tracejada está associada ao núcleo do tipo 1 e pontilhada ao tipo 2.

Fig. V.23: Espectro Mössbauer de ^{57}Fe de PPCF/Ni. Bórax foi utilizado como matriz. As curvas tracejada está associada ao núcleo do tipo I e pontilhada ao tipo II.

Fig. V.24: Espectro Mössbauer de ^{57}Fe do hexacianoferrato(II) de Ni^{2+} . Bórax foi utilizado como matriz.

VI. PROPRIEDADES DOS ELETRODOS MODIFICADOS COM PPCF/Ni

VI.1 Filmes de PPCF/Ni

O espectro eletrônico do filme de PPCF sobre eletrodo de níquel (Fig. VI.1) é bastante semelhante ao da PPCF em solução (Fig. V.9), apresentando quatro bandas Q, em 524, 563, 600 e 654 nm. Esse resultado indica que a porfirina imobilizada no eletrodo permanece na forma base-livre. A banda Soret se encontra em 416 nm e permanece bastante fina no estado sólido, indicando que no material do tipo Azul da Prússia não há uma interação forte entre anéis porfirínicos, ou seja, existe uma separação considerável entre os mesmos [120].

Fig. VI.1: Espectro UV-Vis do filme de PPCF/Ni imobilizado sobre eletrodo de Ni

Os filmes são muito insolúveis e estáveis, não sendo lixiviados mesmo após diversas lavagens com água desionizada. Além disso, não foram observadas mudanças espectrais no intervalo de 0 a 1 V. Isso indica que a composição do filme é mantida, não havendo oxidação da porfirina ou decomposição do material. Deste modo, a matriz de Azul da Prússia deve ter um efeito de proteção sobre a porfirina, considerando que a mesma é oxidada em torno de 0,7 V quando em solução (Fig. V.11).

O eletrodo de níquel é oxidado em potenciais superiores a 0,6 V. Porém, o eletrodo de níquel modificado com PPCF/Ni se manteve mais estável a 1V que o eletrodo de níquel sem o recobrimento do filme. Após alguns minutos sob potencial de 1 V, foi observado turvamento da solução. Esse material em suspensão deve-se, provavelmente, a hidróxido de níquel, proveniente da oxidação do eletrodo. Após esse experimento, o eletrodo modificado foi polido com pasta de alumina e observado no microscópio óptico. Foram observados alguns pontos de corrosão por pit (Fig. VI.2).

Fig. VI.2: Imagem obtida em microscópio óptico (x50) da superfície do eletrodo de níquel após remoção do filme de PPCF. Pontos mais claros indicam corrosão por pit.

Fig. VI.3: Espectros UV-Vis do filme de PPCF/Ni após tratamento com soluções ácidas e básicas. A composição do filme permanece praticamente inalterada em pH 1 até 9.

O filme também é bastante estável frente a variações de pH. Os espectros do filme após mergulhado em HCl pH 1 e NH_4OH pH 9 não apresentam mudanças significativas. Somente

quando o filme foi mergulhado em $\text{HCl } 3 \text{ mol.dm}^{-3}$ observou-se o deslocamento da banda Soret para 430 nm e mudança no padrão das bandas Q. Nessas condições o filme foi destruído.

O espectro eletrônico da figura VI.1 indica que o filme de PPCF/Ni está na forma base-livre. Do mesmo modo, os espectros dos materiais obtidos em solução com sais de metais de transição, que são removidos e lavados logo após a precipitação, também sugerem que estes permanecem na forma base livre. Contudo, ao deixar estes materiais por alguns dias em contato com a solução do respectivo metal de transição utilizado na precipitação, é observado a metalação de uma parcela das espécies. Esse efeito é observado por meio dos espectros eletrônicos desses materiais, principalmente nos gerados a partir de sais de Mn^{2+} e Zn^{2+} (Fig. VI.4), onde foram observados mudanças drásticas. No espectro do material gerado com Mn^{2+} foi observado o surgimento de uma banda em 460 nm, característico de Mn^{III} (porfirina). No espectro do material gerado com Zn^{2+} foi observado o grande alargamento da banda B, causado pelo surgimento de uma banda em 430 nm característico de Zn^{II} (porfirina), aliado a mudanças no padrão das bandas Q. Essa mudança deve-se provavelmente a sobreposição da banda $Q_{(0,0)}$ da Zn(porfirina) a banda $Q_{y(0,0)}$. Os resultados indicam que o material possui póros e canais que permitem a difusão desses íons dentro do sólido. Assim, esses resultados sugerem que os filmes dos derivados metalados de PPCF podem ser obtidos mesmo após a formação da estrutura na forma de filmes, não necessitando de outra rota de síntese para a preparação dos derivados metalados desses materiais.

Fig. V.4: Espectros UV-Vis dos materiais análogos da PPCF/Mn e PPCF/Zn.

VI.2. Eletroquímica dos eletrodos modificados com PPCF/Ni

O voltamograma cíclico do eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF/Ni obtido em solução de KNO_3 0,5 M está mostrado na figura VI.5. São observados dois pares de ondas, o primeiro com $E_{1/2} = 0,50$ V e o segundo com $E_{1/2} = 0,68$ V. Esse resultado coincide com os resultados de espectroscopia Mössbauer (seção V.5) onde foram atribuídos dois sítios distintos de ferro, os quais devem possuir diferentes potenciais redox. Além disso, o resultado é similar ao de Sinha e colaboradores [74] no caso de eletrodos de níquel modificados com filmes de $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{bipy}]^{2-}$.

O filme é bastante estável e a curva voltamétrica permanece inalterada mesmo após dezenas de varreduras de potencial. Isso indica que não há mudança significativa na estrutura do tipo Azul da Prússia no processo redox, onde há uma variação do raio dos íons ferro e difusão iônica pelos canais. Esse comportamento difere do eletrodo de níquel modificado com filme de $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{bipy}]^{2-}$ [74] em que após algumas varreduras, os picos de corrente se tornaram mais finos e os máximos de corrente sofreram um deslocamento de cerca de 0,1 V (Fig. I. 18).

A concentração superficial (Γ) de PPCF foi obtida por meio da integração da área sob as ondas anódicas da figura VI.5. O valor encontrado foi $\Gamma = 1,5 \times 10^{-8}$ mol.cm⁻². Esse valor é coerente com Γ estimado pela densidade de carga elétrica utilizada na deposição do filme de 3×10^{-8} mol.cm⁻² (seção IV.4). Esse último valor foi calculado considerando-se que o Ni^{2+} gerado tem número de coordenação 6 e que a PPCF se coordena a quatro íons Ni^{2+} . Deste modo, esses resultados sugerem que a imobilização de PPCF é eficiente, isto é, o número de coordenação das espécies se aproximam do esperado.

Os picos de corrente do voltamograma do eletrodo de níquel modificado com PPCF/Ni tem perfil semelhante ao de sino e as intensidades de pico de corrente são diretamente proporcionais a velocidade de varredura (Fig. VI.6 detalhe), propriedade característica de materiais adsorvidos (seção I.4). A diferença entre os picos anódico e catódico é de cerca de 50 mV (Fig. VI.6).

Assim como nos eletrodos modificados com filmes de Azul da Prússia (seção I.5), nos eletrodos

de níquel modificados com PPCF/Ni a forma do voltamograma também é influenciada pelo eletrólito suporte empregado. Para a série de nitratos alcalinos (Figs. VI.6-VI.10) verifica-se uma maior intensidade de pico quando é utilizado o cátion K^+ . Quando é empregado o sal de Na^+ (Fig. VI.8 e VI.9) as ondas se tornam menos intensas e mais largas. Além disso, os potenciais de $E_{1/2}$ se deslocam para valores mais negativos (vide Tabela VI.1). O efeito do tamanho do cátion hidratado sobre a resposta eletroquímica fica mais evidente ao se comparar os voltamogramas de pulso diferencial em KNO_3 (Fig. VI.7) e em $NaNO_3$ (Fig. VI.9). Nesses voltamogramas (Figs. VI.7, VI.9) também fica mais visível a presença de dois picos anódicos distintos.

Fig. VI.5: Voltamograma cíclico de eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF. 100 mV.s^{-1} , KNO_3 0,5 M.

O efeito do raio hidratado do cátion do eletrólito suporte é ainda mais pronunciado na voltametria ao se empregar LiCl como eletrólito suporte (Fig. VI.10). No voltamograma cíclico da figura VI.10 os picos de corrente são menos intensos que em NaNO_3 e KNO_3 e os potenciais são deslocados para $E_{1/2} = 0,38$ e $0,60$ V. Nesse voltamograma é observado um pico anódico em $0,75$ V no retorno da primeira varredura de potencial (Fig. VI.10), que permanece inalterado nas varreduras seguintes. Esse pico foi atribuído a oxidação do Ni^0 da superfície do eletrodo. Isso parece indicar que o filme no seu estado inicial, ou após a oxidação, é suficientemente poroso para permitir a difusão de íons Cl^- , que alcançam a interface eletrodo/filme, possibilitando a ocorrência da reação de oxidação do níquel. Essa mesma reação não é observada quando se usa NO_3^- ou ClO_4^- como eletrólito suporte. Consequentemente, o filme deve possuir poros suficientemente pequenos para discriminar os íons NO_3^- e ClO_4^- dos íons Cl^- . Esse efeito da difusão de haletos parece ocorrer nos filmes de Azul da Prússia em geral. Feldman e Melroy [63] verificaram que o íon nitrato não participa do processo de difusão do eletrólito suporte no material durante o processo redox. Porém, Upadhyay e colaboradores [69] haviam observado a incorporação do íon I^- após varreduras de potencial neste eletrólito (seção I.5).

A dependência do voltamograma com o eletrólito suporte dos eletrodos de níquel modificados com PPCF é mais sutil do que nos filmes de Azul da Prússia. Por exemplo, mesmo ao se utilizar um eletrólito suporte com cátions bastante volumosos, como o TEA^+ (Fig. VI.11) foi obtida uma boa resposta voltamétrica do filme. Isso se deve, provavelmente, a maior dimensão dos canais do novo material, em que os anéis porfirínicos devem atuar como espaçadores entre as colunas de Azul da Prússia na estrutura tridimensional.

Fig. VI.6: Voltamograma cíclico de eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF a diversas velocidades, KNO₃ 0,5 M. No detalhe, gráfico da intensidade de pico anódico (I_{pa}) vs velocidade de varredura (V).

Fig. VI.7: Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo de níquel modificado com PPCF. KNO₃ 0,5 M, 25×10^{-3} V, 50×10^{-3} s ; 20 mV/s.

Fig. VI.8: Voltamograma cíclico do eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF a diversas velocidades. NaNO_3 0,5 M.

Fig. VI.9: Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo de níquel modificado com PPCF. NaNO_3 0,5 M, 25×10^{-3} V, 50×10^{-3} s; 20 mV/s .

Fig. VI.10: Voltamograma cíclico do eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF a 100 mV.s^{-1} . LiCl 0,5 M.

Fig. VI.11: Voltamograma cíclico do eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF a 100 mV.s^{-1} . TEAClO₄ 0,5 M.

Na tabela VI.1 estão mostrados os valores dos $E_{1/2}$ para os dois pares de onda dos voltamogramas cíclicos. Na tabela VI.1 pode-se verificar uma tendência do deslocamento do potencial redox em relação ao tamanho do raio do cátion hidratado empregado como eletrólito suporte. O potencial é deslocado para valores mais negativos conforme o cátion hidratado se torna mais volumoso.

Tabela VI.1 – Potenciais de $E_{1/2}$ do eletrodo de Ni modificado com PPCF/Ni em diferentes eletrólitos

<i>Eletrólito ($r^{hc} / \text{\AA}$)</i>	<i>$E_{1/2}^1 / V$ (vs EPH)</i>	<i>$E_{1/2}^2 / V$ (vs EPH)</i>
KNO ₃ (1,25)	0.50	0.68
NaNO ₃ (1,83)	0.40	0.64
LiCl (2,37)	0.38	0.60
TEAClO ₄ (2,81)	0.31	0.48

r^{hc} = raio hidratado do cátion [61]

Como o eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF/Ni, o eletrodo de PPCF/Ni em pasta de carbono também exibe um comportamento muito semelhante aos de materiais do tipo Azul da Prússia. No voltamograma cíclico desse último eletrodo modificado em solução eletrolítica de KNO₃ (Fig. VI.12) foram observados dois pares de ondas com potenciais de $E_{1/2} = 0,55$ e $0,70$ V. Porém, a diferença entre as ondas anódicas e catódicas é superior a 100 mV. Isso se deve a uma alta resistência de transferência de carga no material. Assim, para compensar a baixa velocidade de transferência eletrônica, as medidas foram efetuadas em velocidades de varredura de potencial inferiores a 10 mV.s^{-1} . Nesse caso, a intensidade da onda responde mais ou menos proporcionalmente a velocidade de varredura, aproximando-se do comportamento eletroquímico de espécies imobilizadas. No voltamograma de pulso diferencial (Fig. VI.13), a curva é melhor resolvida e os potenciais dos máximos de corrente correspondem aos valores de $E_{1/2}$ observados na figura VI.12.

O perfil do voltamograma desse eletrodo de pasta de carbono também é influenciado pela solução eletrolítica empregada. Ao se utilizar NaNO_3 (Figs. VI.14,VI.15), as ondas do voltamograma se tornam mais alargadas e os potenciais são deslocados para valores mais negativos. Os valores dos máximos de corrente da figura VI.15 são 0,50 e 0,65 V. Com a substituição do eletrólito por LiCl , as ondas se tornam ainda mais largas (Fig. VI.16) e os potenciais são deslocados para 0,45 e 0,64 V (Fig.VI.17). Nos voltamogramas do eletrodo de pasta de carbono não é possível basear-se nas escalas de corrente como uma referência sobre variações nas intensidades de picos em função da troca do eletrólito, pois pode haver variações na área superficial do eletrodo de uma medida para outra.

Fig. VI.12: Voltamograma cíclico do eletrodo de PPCF/Ni em pasta de carbono a diversas velocidades de varredura. KNO_3 0,5 M.

Fig. VI.13: Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo de PPCF/Ni em pasta de carbono. KNO_3 0,5 M, $25 \times 10^{-3} \text{ V}$, $50 \times 10^{-3} \text{ s}$, $2,5 \text{ mV/s}$.

Fig. VI.14: Voltamograma cíclico do eletrodo de PPCF/Ni em pasta de carbono a diversas velocidades de varredura. NaNO_3 0,5 M.

Fig. VI.15: Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo de PPCF/Ni em pasta de carbono. NaNO_3 0,5 M, $25 \times 10^{-3} \text{ V}$, $50 \times 10^{-3} \text{ s}$, $2,5 \text{ mV/s}$.

Fig. VI.16: Voltamograma cíclico do eletrodo de PPCF/Ni em pasta de carbono a diversas velocidades de varredura. LiCl 0,5 M.

Fig. VI.17: Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo de PPCF/Ni em pasta de carbono. LiCl 0,5 M, 25×10^{-3} V, 50×10^{-3} s, 2,5 mV/s .

VI.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica [169-178] é uma técnica poderosa que nos permite obter, simultaneamente, um grande número de informações sobre o sistema eletroquímico, tais como espessura da camada de difusão, constantes de difusão das espécies eletroativas, velocidade de transferência de elétrons heterogênea e outros [169]. A técnica vem sendo extensivamente empregada para diversos sistemas em solução ou imobilizados na superfície dos eletrodos [67,172,174-178]. Podem ser ressaltados os estudos de corrosão, de membranas, de sólidos iônicos, eletrólitos sólidos, polímeros condutores e interfaces líquido/líquido.

O método baseia-se na imposição de uma pequena perturbação no sistema a um dado potencial constante até atingir a condição de equilíbrio. Normalmente são escolhidos potenciais em torno do $E_{1/2}$, mas não os potenciais dos máximos de corrente.

A perturbação aplicada é geralmente de potencial (da ordem de 5 mV), porém também podem ser aplicadas perturbações de corrente ou, em caso de eletrodos hidrodinâmicos, da velocidade de convecção. A espectroscopia de impedância eletroquímica é portanto uma técnica de corrente alternada (AC) e diferencia dos métodos baseados em varredura linear ou degrau de potencial, em que o sistema é perturbado longe do equilíbrio. A resposta à perturbação aplicada, que é geralmente senoidal, pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. A medida da diferença de fase e da amplitude permite a análise do processo de eletrodo em relação às contribuições da difusão, da cinética, da dupla camada, de reações acopladas, etc..

De modo a compreender melhor os sistemas eletroquímicos, a cela eletroquímica é comparada a um circuito elétrico equivalente, que contém combinações de resistores, de capacitores e em alguns casos, de indutores. Para um processo simples de eletrodo de espécies eletroativas em solução, há uma componente que representa o transporte por difusão, uma que representa a cinética (puramente resistiva) e outra que representa a dupla camada. O circuito equivalente clássico, que descreve com precisão a grande maioria dos sistemas reversíveis, é o circuito de Randles (Fig. VI.18A), onde estão combinados uma componente da resistência da solução (R_s),

uma componente da capacitância da dupla camada (Cdl), da resistência de transferência de carga heterogênea (R_{ct}) e um componente híbrido que expressa os coeficientes de difusão (Z_w).

Fig. VI.18 - A) Circuito equivalente de Randles: R_s é resistência da solução, Cdl a capacitância da dupla camada, R_{ct} a resistência de transferência de carga e Z_w a impedância de Warburg [167]. B) Circuito equivalente modificado de Randles com duas linhas de transmissão em paralelo utilizado para descrever filmes de Azul da Prússia em eletrodos de ITO: $Zf1$ e $Zf2$ são impedâncias associadas ao filme e R_u a resistência de não compensação de carga [173]

Os sistemas modificadores de eletrodos são melhores descritos em termos do circuito de Randles com novos componentes (Fig. VI.18B), baseados em combinações de resistores e capacitores, ou baseados em linhas de transmissão. As linhas de transmissão são circuitos mais complexos, que se diferenciam do padrão normal e expressam processos de eletrodo de dois ou mais passos, isto é, componentes relacionados às interfaces eletrólito-filme modificador e filme-eletrodo, além de termos geralmente acoplados a portadores de carga de diferentes naturezas. Além disso, a impedância de uma interface é dependente da sua natureza microscópica. Rugosidade, fractalidade e porosidade se manifestam por um desvio da idealidade. Alguns autores os descrevem como grupos de linhas de transmissão paralelas e ramificadas, denominados de *elemento de fase constante* (CPE). Na realidade, o CPE tem função de corrigir os resultados do método de impedância, aproximando-os aos valores ideais.

Os resultados de impedância eletroquímica podem ser apresentados de diversas formas. Para cada grandeza estudada há um tipo de representação mais apropriada. Não existem padrões definidos, mas sim preferências que cabem a cada autor. As representações mais comuns são o diagrama de Nyquist, Bode $|Z|$ e Bode fase, sendo que os dois últimos são, normalmente, representados num mesmo gráfico.

Na representação de Nyquist, os dados são plotados num plano complexo onde na ordenada é representada a componente da impedância imaginária ($-Z_{im}$) e na abscissa a componente real (Z_{re}). O diagrama de Nyquist é muito útil devido a facilidade de visualização das regiões controladas por diferentes mecanismos de condução. No diagrama, a região controlada pela transferência eletrônica é delimitada por um semi-círculo e a região controlada difusionalmente (ou de Warburg) é delimitada por uma reta a 45° . No caso de medidas de impedância de eletrodos modificados é observado ainda uma região caracterizada por uma reta perpendicular ao eixo da abscissas, e portanto, associada a um capacitor (C/f). Essa região é denominada de região de saturação e como o nome indica, corresponde a saturação do filme modificador com íons do eletrólito. O ponto que delimita as duas regiões corresponde a frequência de transição do controle difusional e de saturação.

Na figura VI.19 estão mostrados digramas de Nyquist do eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF em diferentes potenciais. Todas as curvas são deslocadas para baixo, isto é, os semi-círculos são melhores descritos por arcos e as inclinações das regiões de Warburg e de saturação são menores que o previsto. Isso se deve, provavelmente, a porosidade do material imobilizado. Além disso todas as curvas tocam no eixo real na região de alta frequência (Fig VI.19) num mesmo ponto. Esse ponto indica o valor da resistência da solução, indicando que a impedância desse componente ($R_s = 12\Omega$) não varia com potencial aplicado.

Na curva da medida em 0,0 V não é observada região de transferência de carga, indicando que não está ocorrendo condução redox (*electron hopping*) e o filme se comporta como um semi-condutor. No potencial de 0 V os complexos de ferro estão na forma reduzida (Fe^{II}) como observado no voltamograma da figura VI.5.

Em 0,35 V (Fig. VI.19) é observada uma região de controle de transferência de carga que toca o eixo das abscissas na região de baixa frequência em 500Ω . Esse ponto é o valor da resistência

de transferência de carga (R_{ct}). Com o aumento do potencial, o raio desse semi-círculo tende a diminuir, isto é, o valor de R_{ct} está diminuindo (Fig. VI.19). Em 0,40 V o valor da resistência de transferência de carga é $R_{ct} = 200 \, \Omega$ e em 0,45 V $R_{ct} = 90 \, \Omega$. Essa diminuição de resistência pode ser atribuída a dois fatores: 1) com a oxidação de sítios de ferro, a condução no sólido pelo mecanismo redox (ou *electron-hopping*), é facilitada e, portanto, essa resistência diminui e 2) a oxidação de sítios de ferro causam uma expansão dos canais e facilitam a mobilidade do eletrólito suporte pelo material, diminuindo também essa resistência.

Na realidade os dois mecanismos não são independentes, pois o mecanismo de *electron-hopping* depende da compensação de carga e portanto da mobilidade do contra-íon no filme. Isso foi mostrado por Garcia-Jareño e colaboradores [67] que verificaram que o valor de R_{ct} diminui com o pH da solução. O próton em solução tem a mesma função de contra-íon no sentido de balancear as cargas geradas no processo redox. Em consequência de sua maior mobilidade em comparação a outros cátions, a resistência de transferência de carga no filme é diminuída.

Os valores encontrados de R_{ct} são baixos ($R_{ct} (0,45V) = 90 \, \Omega$). Esse resultado indica que o material é um bom condutor redox e que tanto os íons Ni^{2+} e os anéis porfirínicos, que atuam como complexos ponte entre os pentacianoferratos, mantém a alta condutibilidade, equivalente aos filmes de Azul da Prússia [56,57,67,68]. Por outro lado, a região de Warburg é bastante discreta para todas as curvas, sugerindo que a saturação do filme com íons do eletrólito é rapidamente alcançada.

Fig. VI.19: Diagramas de Nyquist do eletrodo de níquel modificado com filme de PPCF/Ni em diversos potenciais. KNO_3 0,5 M, $\Delta E = 5\text{mV}$. A) Faixa de 0 a 1200 Ω Curva a 0 V possui apenas região de saturação. Curvas a 0,35, 0,40 e 0,45 V possuem região de transferência de carga em que R_{ct} diminui com o aumento de potencial. B) Faixa de 0 a 300 Ω – Visualização das regiões de transferência de carga e de saturação das curvas a 0,40 e 0,45 V.

VI.4 Fotocorrente - Fotocatálise

Na seção I.2 foi mostrado um exemplo de um sistema químico integrado (ICS) projetado para converter energia radiante em corrente elétrica. A geração de fotocorrente é sem dúvida, o fenômeno mais espetacular da relação entre a eletroquímica e a fotoquímica. Entre essa estreita relação, os semicondutores têm influência marcante, pois a absorção de radiação eletromagnética numa interface semicondutor/eletrólito pode gerar fotocorrente [179,180].

Os estados eletrônicos excitados num semicondutor têm tempos de vida relativamente altos. Assim a reatividade dos elétrons nesses materiais podem ser dramaticamente alterados pela presença de radiação eletromagnética. Com a absorção de luz, ocorre a excitação eletrônica do semicondutor e consequente criação de pares elétron / buraco. A mobilidade destes portadores de carga, somada ao processo de separação de cargas promovida pela zona de depleção na interface do semicondutor / eletrólito [179-180] geram a fotocorrente.

O sistema eletrodo de níquel modificado com PPCF apresentou fotocorrente catódica na presença de luz branca, em solução desaerada de KNO_3 0,5 M e 0,0 V (Fig. VI.20). A fotorresposta é imediata e bastante reprodutível (Fig. VI.20). A intensidade de fotocorrente foi da ordem de $1.75 \mu\text{A}$ ($5,8 \mu\text{A cm}^{-2}$).

Fig. VI.20: Cronofotoamperograma do eletrodo de níquel modificado com PPCF. $E = 0 \text{ V}$.

A presença de um par redox na solução eletrolítica, promove um aumento na fotocorrente [180]. Esse efeito pode ser obtido utilizando uma solução $\text{KI } 0,2\text{M} / \text{I}_2 \text{ } 0,02\text{M}$. Nesse caso (Fig. VI.21) a fotocorrente obtida foi de $2,5 \text{ } \mu\text{A}$ ($8,3 \text{ } \mu\text{A.cm}^{-2}$). A molécula de I^{3-} atua como receptora de elétrons. A fotocorrente continua bastante reprodutível e a resposta praticamente imediata, sugerindo que a molécula de I^{3-} interage na superfície do filme e não no interior. A variação na agitação da solução provoca alteração da linha base. Efetuando um único ciclo de exposição do eletrodo modificado a radiação (Fig. VI.22) sem agitação da solução, é observado um patamar de corrente que se mantém por cerca de 30 segundos, seguido de uma diminuição constante de corrente. Esse resultado indica que a molécula de I_3^- em solução está realmente participando do processo e que após o consumo desta na camada eletroativa, a eficiência do processo é diminuída.

Fig. VI.21: Cronofotoamperograma do eletrodo de níquel modificado com PPCF em solução KI 0,2M / I₂ 0,02M. E = - 0,1 V. A partir de 360 s a agitação foi aumentada e em 570 s reduzida para o estado inicial. As variações da linha base devem-se a convecção da solução eletrolítica.

Fig. VI.22: Cronofotoamperograma do eletrodo de níquel modificado com PPCF em solução KI 0,2M / I₂ 0,02M. E = - 0,1 V, sem agitação.

Além disso, esses resultados sugerem um comportamento de semiconductor do tipo-*p* para o filme de PPCF/Ni. Na figura VI.23 está esquematizado o mecanismo de fotocatalise na interface semiconductor tipo-*p* / solução [179,180]. Ao absorver um fóton, um elétron no semiconductor é excitado para a banda de condução. A zona de depleção dos níveis de energia próximos a superfície deve-se ao nivelamento do nível de Fermi com o potencial químico da solução na interface. Essa deflexão favorece a transferência do elétron para a molécula receptora I_3^- (O) em solução. A corrente catódica surge ao restaurar as condições iniciais, injetando elétrons do circuito externo na banda de valência do semiconductor. O potencial constante no sistema promove a reação complementar $3 I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$ ($R \rightarrow O$) no contra-eletrodo, fechando o circuito.

A produção de fotocorrente em eletrodos modificados com filme de Azul da Prússia foi observada por Upadhyay e colaboradores [69]. A resposta de fotocorrente desse filme, assim como dos eletrodos de níquel modificados com $[Ru(bipy)_2(Sbipy)Fe(CN)_5]$ [106] (Fig. I.23), tanto no momento em que a fonte radiante é ligada quanto no momento em que é desligada, são muito mais lentas do que no caso da PPCF/Ni. Isso parece sugerir que nestes materiais, a reação fotocatalítica ocorre no interior da matriz, necessitando a difusão da molécula receptora de elétrons para dentro do material. Upadhyay e colaboradores [69] mostraram que após o ensaio de fotocorrente, o material continha I^- eletroativo imobilizado. Comportamento similar não foi observado no eletrodo de níquel modificado com PPCF/Ni.

Fig. VI.23: Mecanismo de fotocatalise na interface semiconductor tipo-*p* / solução eletrolítica contendo um par redox adequado [177].

Por outro lado, filmes de porfirinas também apresentam fotocorrente. Por exemplo, eletrodos de platina modificados com filme de Zn(porfirina) coordenada a quatro complexos de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ ($\Gamma = 5,9 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$) [116] apresentou fotoresposta na presença de solução saturada com O_2 . Nesse caso a fotoresposta também foi bastante rápida, porém a fotocorrente foi da ordem de 20 nA, muito inferior ao obtido para o eletrodo de níquel modificado com PPCF/Ni. Foi observado que nestes eletrodos modificados com a Zn(porfirina) a fotocorrente diminui com o aumento da concentração superficial do filme e o espectro de fotoação se sobrepõem ao espectro de absorção da molécula.

VII. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foi desenvolvido um procedimento que possibilitou a síntese do íon meso-{tetrakis-(3-piridilpentacianoferrato)}porfirina. A substituição do contra-íon Na^+ pelo $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$ do aminpentacianoferrato aumentou consideravelmente a solubilidade deste complexo em $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, viabilizando a coordenação dos grupos pentacianoferrato à 3-TPyP. A utilização do *glove box* evita a oxidação dos grupos pentacianoferrato periféricos, o que pôde ser verificado pelas técnicas de espectroscopia infravermelho e, principalmente, espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe . O composto obtido apresenta várias das características dos complexos de pentacianoferratos, tais como, elevada solubilidade em água e formação de precipitados na presença de metais de transição e ácidos inorgânicos concentrados.

O potencial redox do par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ dos grupos pentacianoferrato da PPCF se encontra em 0,45 V (vs EPH). Por meio da espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe foi obtido um único dubleto com I.S. (vs Fe metálico) = - 0.01 mm.s^{-1} . Esse resultado é coerente com a presença de Fe^{II} spin baixo. Os resultados também indicam a coordenação dos grupos pentacianoferratos aos átomos de nitrogênio dos substituintes piridínicos ligados às posições 5, 10, 15 e 20 do anel porfirínico. Além disso, os parâmetros obtidos por essas técnicas indicam uma interação por back-bonding do ligante 3-TPyP superior ao da piridina no complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$. Os resultados sugerem que o composto obtido apresenta um baixo grau de contaminantes.

O espectro UV-Vis em solução aquosa é típico de uma porfirina base-livre, com banda Soret em 413 nm e quatro bandas Q na região de 517 a 640 nm. No espectro infravermelho da PPCF é observada uma banda fina e bastante intensa ν_{CN} em 2055 cm^{-1} , característica de cianoferratos e uma série de bandas na região de 500 a 1600 cm^{-1} associadas aos modos vibracionais do anel porfirínico. As bandas associadas ao anel porfirínico são bastante intensas no espectro Raman ressonante utilizando radiação excitante em 488 nm. Não foram observados deslocamentos significativos nas frequências vibracionais da porfirina nos materiais do tipo Azul da Prússia em relação a PPCF, indicando que esta não sofre influências da matriz polimérica. Por outro lado, o estiramento ν_{CN} sofre um aumento de frequência. Esse resultado é coerente com a formação da ligação em ponte $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}$.

Os voltamogramas dos eletrodos de Ni modificados com filme de PPCF/Ni e dos eletrodos de PPCF/Ni em pasta de carbono apresentam dois pares redox, atribuídos a dois sítios distintos de ferro na estrutura. Isso foi confirmado através dos espectros Mössbauer de ^{57}Fe desse material. O

perfil dos voltamogramas dos eletrodos modificados é dependente do eletrólito suporte empregado. Essa é uma das características dos filmes de Azul da Prússia. O espectro eletrônico do filme apresenta banda Soret em 416 nm e quatro bandas Q na região de 524 a 654 nm, indicando que a porfirina se mantém na forma base-livre. Foi observado também que o espectro contém bandas finas, indicando que na estrutura existe um espaçamento considerável entre anéis porfirínicos de modo que as porfirinas não interagem fortemente entre si no material sólido. Os filmes de Azul da Prússia exibem um efeito de proteção sobre o anel porfirínico, que não sofre oxidação mesmo em potenciais superiores a 1 V. Por outro lado, esses sólidos insolúveis são lentamente metalados quando expostos a soluções de metais de transição. Esse resultado sugere que derivados metalados da PPCF podem ser obtidos após a formação do sólido insolúvel, não necessitando de outro procedimento de síntese. Os eletrodos de níquel modificados com PPCF/Ni apresentam fotocorrente catódica por volta de 0 V, atribuído a comportamento de semicondutor do tipo-p para o filme de PPCF/Ni.

VIII. REFERÊNCIAS

1. Lehn J-M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27** 1988: p. 89.
2. Lehn J-M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29** 1990: p. 1304.
3. Bush D.H., A.L. Vance, A.G. Kolchinski, "Molecular Template Effect: Historical View, Principles, and Perspectives", em "*Comprehensive Supramolecular Chemistry*", Lehn, J-M., J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle eds., Pergamon, New York, vol. 9, cap. 1 1996: p. 2.
4. Tecilla P., R.P. Dixon, G. Slobodkin, D.S. Alavi, D.H. Waldeck, A.D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** 1990: p. 9408.
5. Balzani V., F. Scandola, *Quím. Nova*, **19** 1996: p. 542.
6. Scandola F., C.A. Bignozzi, V. Balzani, *Quím. Nova*, **20** 1997: p. 423.
7. Gust D., T.A. Moore, A.L. Moore, L.R. Makings, G.R. Seely, X.C. Ma, T.T. Trier, F. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** 1988: p. 7567.
8. Gust D., T.A. Moore, A.L. Moore, S.J. Lee, E. Bittersmann, D.K. Lutrull, A.A. Rehms, J.M. Degraziano, X.C. Ma, F. Gao, R.E. Belford, T.T. Trier, *Science*, **248** 1990: p. 199.
9. Nierengarten J.F., C. Schall, J.F. Nicoud, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37** 1998: p. 1934.
10. Drain C.M., J-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **19** 1994: p. 2313.
11. Chambron J-C., C. Dietrich-Buchecker, J-P. Sauvage, "Transition Metals Assembling and Templating Species: Synthesis of Catenanes and Molecular Knots", em "*Comprehensive Supramolecular Chemistry*", Lehn J-M., J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle eds., Pergamon, New York, vol. 9, cap. 2, 1996: p. 43.
12. Fujita M., "Self-Assembled Macrocycles, Cages and Catenanes Containing Transition Metals in their Backbones", em "*Comprehensive Supramolecular Chemistry*", Lehn J-M., J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle eds., Pergamon, New York, vol. 6, cap. 7 1996: p. 253.
13. Drain C.M., F. Nifatis, A. Vasenko, J.D. Batteas., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37** 1998: p. 2344.
14. Bard A.J., "*Integrated Chemical Systems. A Chemical Approach to Nanotechnology*"; John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
15. Voet D., J.G. Voet, "Photosynthesis", em "*Biochemistry*", 2ª Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, cap. 22 1995: p. 626.

16. O'Reagen B., J. Moser, M. Anderson, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **94** 1990: p. 8720.
17. Heimer T.A., S.T. D'Arcangelis, F. Farzad, J.M. Stipkala, G.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **35** 1996: p. 5319.
18. Vrachnou E., M. Grätzel, A.J. McEvoy, *J. Electroanal. Chem.*, **258** 1989: p. 193.
19. Argazzi R., C.A. Bignozzi, T.A. Heimer, F. N. Castellano, G.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **33** 1994: p. 5741.
20. Nazeeruddin M.K., A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** 1993: p. 6382.
21. Ferrere S., B.A. Greg, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** 1998: p. 843.
22. Piazza S., L. Cala, C. Sunseri, F. DiQuarto, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101** 1997: p. 932.
23. Martini I., J. Hodak, G.V. Hartland, P.V. Kamat, *J. Chem. Phys.*, **107** 1997: p. 8064.
24. Martini I., J.H. Hodak, G.V. Hartland, *J. Phys. Chem. B.*, **102** 1998: p. 607.
25. Westmoreland T.D., J.M. Calvert, R.W. Murray, T.J. Meyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2** 1983: p. 65.
26. Elliot C.M., J.G. Redepenning, *J. Electroanal. Chem.*, **197** 1988: p. 219.
27. Gerischer H., M.E. Michel-Beyerle, F. Rebentrost, H. Tributsch, *Electrochim. Acta*, **13** 1968: p. 1509.
28. Murray R.W., "Chemically Modified Electrodes", em "*Electroanalytical Chemistry - A Series of Advances*"; Bard A.J. ed., Marcel Dekker, Inc: New York, vol. 13 1984: p 191.
29. Abe M., A. Sato, T. Inomata, T. Kondo, K. Uosaki, Y. Sasaki, *J. Chem. Soc. - Dalton Trans.*, **16** 2000: p. 2693.
30. Henderson J.I., S. Feng, T. Bein, C.P. Kubiak, *Langmuir*, **16** 2000: p. 6183.
31. Gorman C.B., R.L. Carroll, Y.F. He, F. Tian, R. Fuiser, *Langmuir*, **16** 2000: p. 6312.
32. Wang J., B.H. Zeng, C. Fang, X.Y. Zhou, *Electroanal.*, **12** 2000: p. 763.
33. Joo S.W., S.W. Han, K. Kim, *J. Phys. Chem. B.*, **104** 2000: p. 6218.
34. Castner D.G., K. Hinds, D.W. Grainger, *Langmuir*, **12** 1996: p. 5083.

35. Sato Y., K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.*, **384** 1995: p. 57.
36. Lane R.F., A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **81** 1977: p. 734.
37. Lane R.F., A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **79** 1975: p. 808.
38. Lane R.F., A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **77** 1973: p. 1401.
39. Lane R.F., A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **77** 1973: p. 1411.
40. Matsuda H., K. Aoki, K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.*, **217** 1987: p. 15.
41. Reguera E., J. F-Bertran, J. Balmaseda, *Transit. Metal Chem.*, **24** 1999: p. 648.
42. Reguera E., J. Fernandezbertran, A. Dago, C. Diaz, *Hyperfine Interact.*, **73** 1992: p. 295.
43. Keggin J.F., F.D. Miles, *Nature*, **137** 1936: p. 577.
44. Buser H.J., D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **16** 1977: p. 2704.
45. Herren F., P. Fischer, A. Ludi, W. Halg, *Inorg Chem.*, **19** 1980: p. 956.
46. Itaya K., T. Ataka, S. Toshima, T. Shinohara, *J. Phys Chem.*, **86** 1982: p. 2415.
47. Iwamoto T., "Supramolecular Chemistry in Cyanometallate Systems", em "Comprehensive Supramolecular Chemistry", Lehn J-M., J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle eds., Pergamon, New York, vol. 6, cap. 19 1996: p. 643.
48. Powell H.M., J.H. Rayner, *Nature*, **163** 1949: p. 566.
49. Hofmann K.A., F.A. Küspert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **15** 1897: p. 204.
50. Fukita N., M. Ohba, H. Okawa, K. Matsuda, H. Iwamura, *Inorg Chem.*, **37** 1998: p. 842.
51. Ohba, M., H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.*, **198** 2000: p. 313.
52. Zhang H.X., Y.X. Tong, Z.N. Chen, K.B. Yu, B.S. Kang, *J. Organomet. Chem.*, **598** 2000: p. 63.
53. Neff, V.D., *J. Electrochem. Soc.*, **125** 1978: p. 886
54. Itaya K., H. Akahoshi, S. Toshima, *J. Electrochem. Soc.*, **129** 1982: p.1498.

55. Matsumoto F.M., "Eletrodos Quimicamente Modificados com Filmes de Pentacianoferratos", Tese de Doutorado, Universidade de S. Paulo, São Paulo, 1995.
56. García-Jareño J.J., J. Navarro-Laboliais, F. Vicente, *Electrochim. Acta*, **42** 1997: p. 1473.
57. García-Jareño J.J., A. Sanmatías, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, *Electrochim. Acta*, **44** 1998: p. 395.
58. Hamnett A., S. Higgins, R.S. Mortimer, D.R. Rosseninsky, *J. Electroanal. Chem.*, **255** 1988: p. 315.
59. Ochs S., E.W. Grabner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100** 1996: p. 594.
60. Ellis D., M. Eckhoff, D. Neff, *J. Phys. Chem.*, **85** 1981: p. 1225.
61. Itaya K., T. Ataka, S. Toshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** 1982: p. 4767.
62. Ozeki T., I. Watanabe, S. Ikeda, *J. Electroanal. Chem.*, **236** 1987: p. 209.
63. Feldman B.J., O.R. Melroy, *J. Electroanal. Chem.*, **234** 1987: p. 213.
64. Lundgren C.A., R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, **27** 1988: p. 933.
65. Plichon V., S. Besbes, *Electrochim. Acta*, **37** 1992: p. 501.
66. Sugimura H., N. Shimo, N. Kitamura, H. Masuhara, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, **346** 1993: p. 147.
67. García-Jareño J.J., J. Navarro-Lamboulais, F. Vicente, *Electrochim. Acta*, **41** 1996: p. 2675.
68. García-Jareño J.J., J. Navarro-Lamboulais, A. Sanmatías, F. Vicente, *Electrochim. Acta*, **43** 1998: p. 1045.
69. Upadhyay D.N., H. Gomathi, G.P. Rao, *J. Electroanal. Chem.*, **301** 1991: p. 199.
70. Deakin M.R., D.A. Buttry, *Anal. Chem.*, **61** 1989: p. 1147A.
71. Plichon V., S. Besbes, *J. Electroanal. Chem.*, **284** 1990: p. 141.
72. García-Jareño J.J., J. Navarro-Lamboulais, F. Vicente, *Electrochim. Acta*, **41**(6) 1996: p. 835.
73. Humphrey B.D., S. Sinha, A.B. Bocarsly, *J. Phys. Chem.*, **88** 1984: p. 736.

74. Sinha S., B.D. Humphrey, E. Fu, A.B. Bocarsly, *J. Electroanal. Chem.*, **162** 1984: p. 351.
75. Honda K., A. Kuwano, *J. Electrochem. Soc.*, **133** 1986: p. 853.
76. Carpenter M.K., R.S. Cornell, *J. Electrochem. Soc.*, **137** 1990: p. 2624.
77. Leventis N., Y.C. Chung, *J. Electrochem. Soc.*, **137** 1990: p. 3321.
78. Mortimer R.J., *J. Electrochem. Soc.*, **138** 1991: p. 633.
79. Habib M.A., S.P. Maheswari, *J. Electrochem. Soc.*, **139** 1992: p. 2155.
80. Duek E.A.R., M.A. De Paoli, M. Mastragostino, *Adv. Mater.*, **5** 1993: p. 650.
81. Somani P., A.B. Mandale, S. Radhakrishnan, *Acta Mater.*, **48** 2000: p. 2859.
82. Campus F., P. Bonhote, M. Grätzel, S. Heinen, L. Walder, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **56** 1999: p. 281.
83. Liu J., J.P. Coleman, *Mat. Sci. Eng.*, **A286** 2000: p. 144.
84. Jelle B.P., G. Hagen, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **58** 1999: p. 277.
85. Rubin H.D., B.D. Humphrey, A.B. Bocarsly, *Nature*, **308** 1984: p. 339.
86. Hartmann M., E.W. Grabner, P. Bergveld, *Anal. Chim. Acta*, **242** 1991: p. 249.
87. Ogura K., S. Yamasaki, *J. Chem Soc. - Faraday Trans.*, **1** 1985: p. 267.
88. Ogura K., K. Takamagari, *J. Chem. Soc. - Dalton Trans.*, **8** 1986: p. 1519.
89. Hou W., E. Wang, *J. Electroanal. Chem.*, **316** 1991: p. 155.
90. Kulesza P.J., *J. Electroanal. Chem.*, **220** 1987: p. 295.
91. Cox J.A., P.J. Kulesza, *Anal. Chem.*, **56** 1984: p. 1021.
92. Dong S., G. Che, *J. Electroanal. Chem.*, **315** 1991: p. 191.
93. Lin C., A.B. Bocarsly, *J. Electroanal. Chem.*, **300** 1991: p. 325.
94. Lu W., G.G. Wallace, A.A. Karayakin, *Electroanal.*, **10** 1998: p. 472.
95. Itaya K., N. Shoji, I. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** 1984: p. 3423.

96. Collman J.P., M. Marrocco, P. Denisevich, C. Koval, F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **101** 1979: p. 117.
97. Collman J.P., F.C. Anson, C.E. Barnes, C.S. Bencosme, T. Geiger, E.R. Evitt, R.P. Kreh, K. Meier, R.B. Pettman, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** 1983: p. 2694.
98. Collman J.P., C.S. Bencosme, R.R. Durand, R.P. Kreh, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** 1983: p. 2699.
99. Durand R.R., F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **134** 1982: p. 273.
100. Voet D., J.G. Voet, "Electron Transport and Oxidative Phosphorilation", em "Biochemistry". 2ª Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, cap. 20 1995: p. 563.
101. Yon Hin B.F.Y., C.R. Lowe, *Anal. Chem.*, **59** 1987: p. 2111.
102. Kulesza P.J., K. Brajter, E.D. Zlotorzynska, *Anal. Chem.*, **59** 1987: p. 2776.
103. Karyakin A.A., O.V. Gitelmacher, E.E. Karyakina, *Anal. Letters*, **27** 1994: p. 2861.
104. Chi Q.J., S.J. Dong, *Anal. Chim. Acta*, **310** 1995: p. 429.
105. Toma H.E., A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, **25** 1986: p. 176.
106. Toma H.E., P.R. Auburn, E.S. Dodsworth, M.N. Golovin, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, **26** 1987: p. 4257.
107. Toma H.E., F.M. Matsumoto, C. Cipriano, *J. Electroanal. Chem.*, **346** 1993: p. 261.
108. Toma H.E., R.M. Serrasqueiro, R.C. Rocha, G.J.F. Demets, H. Winnischofer, K. Araki, P.E.A. Ribeiro, C.L. Donnici, *J. Photoch. Photobio. A*, **135** 2000: p. 185.
109. Araki K., H.E. Toma, *An. VI Simp. Bras. Eletroq. Eletroanal.*, 1988: p. 183.
110. Toma H.E., K. Araki, *J Chem. Res-S*, **3** 1990: p. 82.
111. Araki, K., H.E. Toma, *J. Electroanal. Chem.*, **7** 1991: p. 301.
112. Araki K., H.E. Toma, *Inorg. Chim. Acta*, **4** 1991 293.
113. Araki K., P.S. Santos, H.E. Toma, *Spectrosc. Lett.*, **10** 1993: p. 1417.
114. Araki K., H.E. Toma, *J. Coord. Chem.*, **9** 1993: p. 9.

115. Araki K., H.E. Toma, *J. Chem. Res.-S*, **1** 1994: p. 290.
116. Araki K., H.E. Toma, *J. Photoch. Photobio. A*, **6** 1994: p. 245.
117. Araki K., P.S. Santos, L.F.C. De Oliveira, H.E. Toma, *Spectrosc. Lett.*, **9** 1995: p. 118.
118. Araki K., L. Agnes, H.E. Toma, *Adv. Mater.*, **6** 1995: p. 554.
119. Araki K., L. Angnes, C.M.N. Azevedo, H.E. Toma, *J. Electroanal. Chem.*, **6** 1995: p. 205.
120. Araki K., M.J. Wagner, M.S. Wrighton, *Langmuir*, **12** 1996: p. 5393.
121. Onuki J., A.V. Ribas, M.H.G. Medeiros, K. Araki, H.E. Toma, L.H. Catalani, P. Di Mascio, *Photochem. Photobiol.*, **63** 1996: p. 272.
122. Angnes L., C.M.N. Azevedo, K. Araki, H.E. Toma, *Anal. Chim. Acta*, **5** 1996: p. 91.
123. Azevedo C.M.N., K. Araki, L. Angnes, H.E. Toma, *Electroanal.*, **10** 1998: p. 467.
124. Ravanat J.L., J. Cadet, K. Araki, H.E. Toma, M.H.J. Medeiros, P. Di Mascio, *Photochem. Photobiol.*, **5** 1998: p. 698.
125. Araki, K., H.E. Toma, *Electrochim. Acta*, **7** 1999: p. 1577.
126. Azevedo C.M.N., K. Araki, H.E. Toma, L. Angnes, *Anal. Chim. Acta*, **387** 1999: p. 175.
127. Toma H.E., K. Araki, *Coord. Chem. Rev.*, **23** 2000: p. 307.
128. Araki K., C.A. Silva, H.E. Toma, L.H. Catalani, M.H.G. Medeiros, P. Di Mascio, *J. Inorg. Biochem.*, **78** 2000: p. 269.
129. Araki K., A.L. Araujo, M.M. Toyama, M. Franco, C.M.N. Azevedo, L. Angnes, H.E. Toma, *J. Porphyr. Phthalocya.*, **2** 1998: p. 467.
130. Toma H.E., K. Araki, E.O. Silva, *Monatsh. Chem.*, **10** 1998: p. 975.
131. Dovidauskas S., H.E. Toma, K. Araki, H.C. Sacco, Y. Iamamoto., *Inorg. Chim. Acta*, **305** 2000: p. 206.
132. Araki K., S. Dovidauskas, H. Winnischofer, A.D. Alexiou, H.E. Toma, *J. Electroanal. Chem.*, no prelo.
133. Brauer G., "*Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*", 2^a Ed., Academic Press, New York vol. 2 1965: p.1509.

134. Toma H.E., *"Influências das Interações de Transferência de Elétrons no Comportamento dos Complexos de Pentaaminrutênio (II) e de Pentacianoferrato (II) com Ligantes Insaturados"*, Tese de Doutorado, Universidade de S. Paulo, São Paulo 1974.
135. Araki K., H.E. Toma, *J. Coord. Chem.*, **30** 1993: p. 9.
136. Araki K., *"Propriedades Supramoleculares de Porfirinas Polinucleares"*, Tese de Doutorado, Universidade de S. Paulo, São Paulo 1994.
137. Skoog D.A., F.J. Holler, T.A. Nieman, *"Principles of Instrumental Analysis"*, Saunders College Pub., 5ª Ed., Philadelphia 1998: p. 498.
138. Smith R.D., J.A. Loo, C.G. Edmonds, C.J. Barinaga, H.R. Udseth, *Anal. Chem.*, **62** 1990: p. 882.
139. Moraes M.C.B., J.G.A. Brito Neto, C.L. Do Lago, *Int. J. Mass Spectrom.*, **198** 2000: p. 121
140. Morino L.A., *"Estrutura Eletrônica de Ferro-Dimetilglioximatos - Um Estudo de Correlações Espectroscópicas em Modelos do Heme"*, Tese de Doutorado, Universidade de S. Paulo, São Paulo, 1998.
141. Macartney D.H., *Rev. Inorg. Chem.*, **9** 1988: p. 101.
142. Gouterman M., *"Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings"*, em *"The Porphyrins - Physical Chemistry Part. A"*, D. Dolphin ed., Academic Press, New York: vol. 3, cap. 1 1978: p. 1.
143. Gouterman M., *J. Mol. Spectrosc.*, **6** 1961: p. 138.
144. Gouterman, M., L.C. Snyder, G.H. Wagniere, *J. Mol. Spectrosc.*, **11** 1963: p. 108.
145. Seybold P.G., M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, **31** 1969: p. 1.
146. Spellane P.J., M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y.C. Liu, *Inorg. Chem.*, **19** 1980: p. 386.
147. Sala O., *"Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho"*, Ed. Unesp, São Paulo, 1995.
148. Czernuszewics R.S., T.G. Spiro, *"IR, Raman, and Resonance Raman Spectroscopy"*, em *"Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy"*, Solomon E.I., A.B.P. Lever eds., John Wiley & Sons, Inc., New York, vol. I, cap. 7 1999: p. 353.
149. Spiro T.G., R.S. Czernuszewics, X-Y. Li, *Coord. Chem. Rev.*, **100** 1990: p. 541.
150. Felton T.H., N-T. Yu, *"Resonance Raman Scattering from Metalloporphyrins and*

Hemoproteins", em "*The Porphyrins - Physical Chemistry - Part. A*", Dolphin D., Academic Press, New York: vol. 3 cap. 8 1978: p. 347.

151. Burke J.M., J.R. Kincaid, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** 1978: p. 6077.
152. Burke J.M., J.R. Kincaid, S. Peters, R.R. Gagne, J.P. Collman, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** 1978: p. 6083.
153. Li X-Y., R.S. Czernuszewics, J.R. Kincaid, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** 1989: p. 7012.
154. Czernuszewics R.S., X-Y. Li, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** 1989: p. 7024.
155. Dows D.A., A. Haim, W.K. Wilmarth, *J. Inorg Nucl. Chem.*, **21** 1961: p. 33.
156. Jones L.H., *Inorg. Chem.*, **2** 1963: p. 777.
157. Schilt A.A., *Inorg. Chem.*, **3** 1964: p. 1323.
158. Schriver D.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **85** 1963: p. 1405.
159. Rupp J.J., D.F. Schriver, *Inorg. Chem.*, **6** 1967: p. 755.
160. Nakayama M., M. Lino, K. Ogura, *J. Electroanal. Chem.*, **440** 1997: p. 125.
161. Kincaid J.R., M.W. Urban, T. Watanabe, K. Nakamoto, *J. Phys. Chem.*, **87** 1983: p. 3096.
162. Tosi L., *Spectrochim. Acta A*, **29** 1973: p. 353.
163. Bancroft G.M., "*Mössbauer Spectroscopy - An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists*", McGraww Hill, London, 1973.
164. Gütlich P., J. Ensling, "*Mössbauer Spectroscopy*", em "*Inorganic Eletronic Struture and Spectroscopy*", Solomon E.I., A.B.P. Lever eds., John-Wiley & Sons, Inc., New York, vol. I, cap. 3 1999: p.161.
165. Frauenfelder H., "*The Mössbauer Effect*", W.A. Benjamin, Inc., New York, 1963.
166. Monaghan C.P., J.C. Fanning, *J. Phys Chem.*, **82** 1978: p. 1045.
167. Toma H.E., E. Giesbrecht, J.M. Malin, E. Fluck, *Inorg. Chim. Acta*, **14** 1975: p. 11.
168. Reguera E., A. Dago, A. Gomez, J.F. Bertran, *Polyhedron*, **15** 1996: p. 3139.

169. Brett A.M., C. Bret, "Métodos de Impedância" em "*Eletroquímica, Princípios, Métodos e Aplicações*", Oxford University Press., Almedina 1996: p. 247.
170. Bott A.W., *Current Separations*, **11** 1992: p. 61.
171. Fletcher S., *J. Electroanal. Chem.*, **337** 1992: p. 127.
172. Fletcher S., *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, **89** 1993: p. 311.
173. Madore C., P. Agarwal, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **145** 1998: p. 1561.
174. Gabrielli C., O. Haas, H. Takenouti, *J. Appl. Electrochem.*, **17** 1987: p. 82.
175. Okamoto H., Y. Ando, T. Kotaka, *Synthetic Met.*, **96** 1998: p. 7.
176. Gao Z., J. Bonacka, A. Ivaska, *Electrochim. Acta*, **38** 1993: p. 379.
177. Durakpasa H., M.W. Breiter, B. Dunn, *Electrochim. Acta*, **38** 1993: p. 371.
178. Proud W.G., C. Müller, *Electrochim. Acta*, **38** 1993: p. 405.
179. Tan, M.X., P.E. Laibinis, S.T. Nguyen, J.M. Kesselman, C.E. Stanton, N.S. Lewis, *Prog. Inorg. Chem.*, **41** 1994: p. 21.
180. Gerischer H., *Electrochim. Acta*, **35** 1990: p. 1677.

CURRICULUM VITAE

Herbert Winnischofer

Natural de São Paulo, 20 de Agosto de 1973

Formação:

E.E.P.S.G. Sen. Adolfo Gordo, São Paulo, SP, 1993.

Universidade de S. Paulo, São Paulo, SP, 1999 - Bacharel em Química / Química Industrial

Ocupação:

Bolsista FAPESP

Publicações:

1. Araki K., S.S. Lima, H. Winnischofer, *Thin Molecular Films of Supramolecular Porphyrins*, An. Acad. Bras. Cienc., 72 (2000) p. 1.
2. Toma H.E., R. M. Serrasqueiro, R.C. Rocha, G.J.F. Demets, H. Winnischofer, K. Araki, P.E.A. Ribeiro, C.L. Donnici, *Photophysical and Photoelectrochemical Properties of the Bis(2,2'-bipyridine)(4,4'-dimethylthio-2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complex*, J. Photoch. Photobio. A, 135 (2000) p. 185.
3. Araki K., S. Dovidauskas, H. Winnischofer, A.D. Alexiou, H.E. Toma. *New Highly Efficient Tetra-Electronic Catalyst Based on a Cobalt Porphyrin Bonded to Four μ_3 -Oxo-Ruthenium Acetate Clusters*, J. Electroanal. Chem. no prelo.
4. Araki K., H. Winnischofer, H.E. Toma, H. Maeda, A. Osuka, H. Furuta, *Acid-Based and Spectroelectrochemical Properties of Doubly N-confused Porphyrins*, Inorg. Chem., no prelo.
5. Araki K., P. Losco, F.M. Engelmann, H. Winnischofer, H.E. Toma, *Modulation of Vectorial Energy Transfer in Tetrakis[tris(bipyridine)ruthenium(II)]-porphyrinate Zinc complex*, J. Photoch. Photobio. A, submetido.

Resumos e Participações em Congressos e Simpósios

1. Winnischofer H., K. Araki, H.E. Toma, *Estudo da interação de pentacianoferratos com TiO₂*, 21^a RASBQ (1998) Poços de Caldas, Brasil: QI 139.
2. Lima S.S., H. Winnischofer, K. Araki, H.E. Toma, *Preparação e propriedades de porfirinas polinucleares eletropolimerizáveis*, XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - SIBEE (1999) Maragogi, Brasil: P002.
3. Dovidauskas S, H. Winnischofer, A.D.P. Alexiou, M. Uemi, K. Araki, H.E. Toma, *Co-4-TPyP modificada com 4 clusters trinucleares de acetato de rutênio: síntese, caracterização e comportamento eletroquímico*, 23^a RASBQ (2000) Poços de Caldas, Brasil: QI 001
4. Winnischofer H., S. Dovidauskas, K. Araki, H.E. Toma, *Sensores amperométricos baseados em porfirinas polinucleares*, 23^a RASBQ (2000) Poços de Caldas, Brasil - **Conferência em Sessão Coordenada de Química Inorgânica e de Materiais**: QI 054.
5. H. Winnischofer, K. Araki, H.E. Toma, *Porfirinas pentacianoferrato e self-assembly de estruturas supramoleculares*, 23^a RASBQ (2000) Poços de Caldas, Brasil: QI 056.
6. Losco P., F.M. Engelmann, H. Winnischofer, K. Araki, H.E. Toma, *Preparação e propriedades espectroscópicas e eletroquímicas de uma porfirimina ligada a quatro complexos de tris-bipiridina rutênio (II)*, 23^a RASBQ (2000) Poços de Caldas, Brasil: QI 067.
7. Araki K., S. Dovidauskas, H. Winnischofer, A.D.P. Alexiou, H.E. Toma, *A new Highly Efficient tetra-electronic Catalyst for Dioxygen Reduction*, X Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (2000), Florianópolis, Brasil: p.57.
8. Winnischofer H., K. Araki, H.E. Toma, *A Novel Pentacyanoferrate Porphyrin Supermolecule and its Prussian Blue Type Materials*, X Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, (2000), Florianópolis, Brasil: p. 59.
9. Winnischofer H., K. Araki, H.E. Toma, H. Maeda, A. Osuka, H. Furuta, *Spectroelectrochemical Properties of Doubly N-Confused Porphyrins*, X Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, (2000), Florianópolis, Brasil: p. 61.
10. Araki K., H.E. Toma, Losco P., H. Winnischofer, F.M. Engelmann, *Synthesis, Spectroscopic and Photophysical Properties of a Tetrakis-Trisbipyridineruthenium(II) Porphyrin*, 1st International Conference of Porphyrins and Phtalocyanines - ICPP (2000) Dijon, França: Post 326.
11. Winnischofer H., K. Araki, H.E. Toma, *Amperometric Sensors based on Polymeric Polinuclear Porphyrins*, 8th International Meeting of Chemical Sensors – IMCS (2000) Basel, Suíça: p. 408 .

Prêmios:

Interfaces e Dispositivos Baseados em Porfirinas Supramoleculares: Fundo Bunka de Pesquisa - Banco Sumitomo, Auxílio a Pesquisa (2000).