Interfaces e dispositivos baseados em porfirinas supramoleculares

Herbert Winnischofer

Prof. Dr. Koiti Araki
Orientador

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**INTERFACES E DISPOSITIVOS BASEADOS EM
PORFIRINAS SUPRAMOLECULARES**

Herbert Winnischofer

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Koiti Araki

Orientador

SÃO PAULO

15 de Dezembro de 2004.

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

Winnischofer, Herbert
W776i Interfaces e dispositivos baseados em porfirinas
supramoleculares / Herbert Winnischofer. -- São Paulo,
Paulo, 2004.
140p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Araki, Koiti

1. Química supramolecular : Físico-química 2. Eletrodo :
Físico-química I. T. II. Araki, Koiti, orientador.

541.3 CDD

“Interfaces e dispositivos baseados em porfirinas supramoleculares”

HERBERT WINNISCHOFER

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

Aprovado(a) por:

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

Prof. Dr. LÚCIO ANGNES
IQ – USP

Prof. Dr. ROBERTO MANUEL TORRESI
IQ – USP

Prof. Dr. OSVALDO ANTONIO SERRA
FFCLRP – USP

Prof. Dr. MARCO AURÉLIO DE PAOLI
IQ – UNICAMP

SÃO PAULO
15 DE DEZEMBRO 2004

Para Sheila

E em memória de meu pai

Godofredo E. Winnischofer

1934 - 2003

Precisa-se

De pessoas que tenham os pés na terra e a cabeça nas estrelas.

Capazes de sonhar, sem medo dos sonhos.

Tão idealistas que transformem seus sonhos em metas.

Pessoas tão práticas que sejam capazes de transformar suas metas em realidade.

Pessoas determinadas que nunca abram mão de construir seus destinos e arquitetar suas vidas.

Que não temam mudanças e saibam tirar proveito delas. Que tornem seu trabalho objeto de prazer e uma porção substancial de realização pessoal. Que percebam, na visão e na missão de suas vidas profissionais, de suas dedicações humanistas em prol da humanidade, um forte impulso para sua própria motivação.

Pessoas com dignidade, que se conduzam com coerência em seus discursos, seus atos, suas crenças e seus valores.

Precisa-se de pessoas que questionem, não pela simples contestação, mas pela necessidade íntima de só aplicar as melhores idéias.

Pessoas que mostrem sua face serena, de parceiros legais, sem se mostrarem superiores nem inferiores; mas... iguais.

Precisa-se de pessoas ávidas por aprender e que se orgulhem de absorver o novo, pessoas de coragem para abrir caminhos, enfrentar desafios, criar soluções, correr riscos calculados. Sem medo de errar.

Precisa-se de pessoas que construam suas equipes e se integrem nelas. Que não tomem para si o poder, mas saibam compartilhá-lo. Pessoas que não se empolguem com seu próprio brilho, mas com o brilho do resultado alcançado em conjunto.

Precisa-se de pessoas que enxerguem as árvores, mas também prestem atenção na magia da floresta, que tenham percepção de todo e da parte. Seres humanos justos, que inspirem confiança e demonstrem confiança nos parceiros.

Precisa-se de pessoas que criem em torno de si um ambiente de entusiasmo, de liberdade, de responsabilidade, de determinação, de respeito e de amizade.

Precisa-se de seres racionais, tão racionais que compreendam que sua realização pessoal está atrelada à vazão de suas emoções. É na emoção que encontramos a razão de viver.

Precisa-se de gente que saiba administrar coisas e liderar pessoas.

Precisa-se urgentemente de um novo ser.

ISAC LIBERMAN

Apresentação

Essa tese trata de um estudo das propriedades morfológicas, eletroquímicas, eletrocatalíticas e fotoeletroquímicas de filmes de porfirinas supramoleculares, que vem sendo desenvolvidas no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP. Esse trabalho tem como missão compreender melhor os mecanismos que regem as eficiências dessas interfaces em aplicações como sensores, células fotoeletroquímicas e como portais lógicos voltados para computação molecular. Com o intuito de manter uma seqüência lógica de apresentação, em que facilite ao leitor encontrar informações gerais ou específicas desses tipos de filmes e também manter um encadeamento de raciocínio, a tese foi dividida em capítulos, onde cada capítulo é dedicado a uma certa propriedade explorada. No capítulo 1 são descritas (sem se aprofundar nos modelos teóricos) as idéias que direcionam a nanotecnologia atualmente. Uma visão geral sobre os modelos teóricos foi colocada no início de cada capítulo. As caracterizações topográficas desses filmes foram descritas no capítulo 4. O capítulo 5 é dedicado às propriedades eletroquímicas e de transporte de elétrons nos filmes redox. O capítulo 6 é voltado para os fenômenos fotoeletroquímicos e transferências eletrônicas em junções. No capítulo 7, o leitor pode encontrar as discussões das propriedades catalíticas e transferências eletrônicas heterogêneas entre o filme porfirínico e espécies em solução. Por fim, o capítulo 8 foi dedicado a exploração de filmes supramoleculares em dispositivos fluidicos associados a operadores de funções lógicas no campo da computação molecular. Aproveito esta carta ao leitor para expressar meus sinceros agradecimentos ao Prof. Koiti Araki, o qual com muita dedicação me orientou na pós-graduação e também ao Prof. Henrique Eisi Toma que, juntamente, me incentivaram e com muito apreço agradeço pela amizade. Agradeço também a Ana Flávia Nogueira pela oportunidade de trabalharmos juntos e desenvolver os estudos de fotoeletroquímica, ao Marcelo Nakamura por trabalharmos nas caracterizações topográficas e ao André L. B. Formiga pelas discussões, pelos cálculos teóricos e pelas contribuições à tese. Aos demais

colegas, Ildemar Mayer, Juliano Bonacin pelas contribuições à tese, Jéferson Naue, Genebaldo Nunes, Marcio Matsumoto, Ronaldo Timm, Fábio Engelman, Luiz Furtado, Sergio Toma, Izilda Bagatim, Leila Gonçalves, Leonardo Bonifácio, Rebeca Yatsuzuka, Vitor de Melo e Anamaria Alexiou agradeço profundamente pela amizade. Aos alunos de iniciação científica Vésper Otake e Karine Framesqui. Aos colegas antigos do laboratório, Sergio Dovidauskas, Reginaldo Rocha, Gregoire Demets, Marcos M. Toyama, Vagner de Souza, Fauze Anaissi e Sofia Nicolau que devo muito pelas contribuições no início. Ao Prof. Lúcio Angnes e Maria do Socorro Quintino pelas colaborações. Aos professores que supervisionaram minhas monitorias, Neyde Murakami Iha, Paola Cório, Hermi Felinto Brito, Denise de Oliveira, Breno Espósito Luiz Fernando Silva, Renato Freire e a Prof. Ana Maria da Costa Ferreira. Ao IM²C, especialmente o Prof. Fernando Galembeck e seu grupo, ao Renami e à FAPESP. Ao Ricardo, Gláucia, Fabio, Miriam, César, Juliane e todos os amigos que muito contribuíram para a conclusão deste trabalho. Especialmente agradeço aos professores membros da banca de defesa, Profs. Marco Aurélio De Paoli, Osvaldo Serra, Roberto Manoel Torresi e Lúcio Angnes pelas discussões e contribuições.

Herbert Winnischofer

Abreviaturas e fórmulas químicas

AFM	microscopia de força atômica
Bipy {1}	2,2'-bipiridina
CB	banda de condução do semicondutor
CoTRP {2}	<i>meso</i> -tetra(4-piridil{bis(2,2'-bipiridina)clororutênio(II)})porfirinatocobalto(III)
CuTSPc {3}	3,4', 4'', 4''', tetrasulfonatoftalocianinatocuprato(II)
DMF	N, N-dimetilformamida
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
ELSA	“electrostatic self-assembly” – auto-montagem eletrostática
EPH ou SHE	eletrodo padrão de hidrogênio
ETRP {4}	“electropolymerizable tetraruthenated porphyrin”, <i>meso</i> -tetra(4-piridil{bis(5-cloro-1,10-fenantrolina)clororutênio(II)})porfirina
FIA	“flow injection analysis” - análise por injeção em fluxo
GC	carbono vítreo
HOMO	orbital molecular ocupado de maior energia
ITO	óxido de estanho e índio
LUMO	orbital molecular não-ocupado de menor energia
[MnTRAq] ⁹⁺ {5}	<i>meso</i> -tetra(4-piridil{aquobis(2,2'-bipiridina)rutênio(II)})porfirinatomanganês(III)
Phen {6}	1,10-fenantrolina
RDE	eletrodo de disco rotatório
RRDE	eletrodo de anel-disco rotatório
SAM	“self-assembly monolayer”
SEM	microscopia de varredura de elétrons
SFM	microscopia de varredura por força
SPM	microscopia de varredura por sonda
STM	microscopia de tunelamento de elétrons
(M)[TCP] ⁴⁺ {7}	<i>meso</i> -tetra(4-piridil{μ ₃ -oxo-bis(piridina)trirutênio(III,III,III)})porfirina
(M')[TPPS] ⁴⁻ {8}	<i>meso</i> -tetra(4-sulfonatofenil)porfirina
TPP	<i>meso</i> -tetrafenilporfirina
TPyP {9}	<i>meso</i> -tetra(4-piridil)porfirina
(M'')TRPz {10}	tetra(3,4-pirazil{bis(2,2'-bipiridina)clororutênio})porfirazina
VB	banda de valência do semicondutor
VC	voltametria cíclica

{1}

{2}

{3}

{4}

{5}

{6}

M = Co^{III}, Mn^{III}

{7}

M' = 2H⁺, Zn²⁺, Fe^{III}, Mn^{III}

{8}

{9}

$M = 2H^+, Cu^{II}$

{10}

Lista de símbolos

A	área do eletrodo
C_m	concentração de sítios redox
D_e	constante de difusão eletrônica
d	espessura do filme
δ	distância média de separação entre sítios redox
$\Delta E_{p,1/2}$	largura a meia-altura da curva voltamétrica
E	potencial elétrico aplicado
E^0	potencial padrão
$E_{1/2}$	potencial de meia-onda
E_{fb}	potencial de banda plana
E_r	potencial aplicado ao eletrodo de anel (RRDE)
e	carga do elétron
ε	absortividade molar
ε	constante dielétrica do material
ε_0	permissividade do vácuo
F	constante de Faraday
f	frequência
Φ	fase do ângulo do vetor impedância
Γ	concentração superficial de espécies eletroativas adsorvidas
H_{AB}	integral de acoplamento eletrônico
η	eficiência de coleta do anel no RRDE
I	corrente
IPCE	eficiência de conversão de fóton para corrente

i_p	corrente de pico
j	densidade de fotocorrente
k	constante cinética de auto-troca
k_B	constante de Boltzman
k_{ET}	constante de transferência eletrônica
k_f	constante de transferência eletrônica heterogênea
k_s	frequência de turn-over
L_e	extensão da camada de difusão do portador de carga
λ	comprimento de onda
λ	parâmetro reorganizacional
n	número de elétrons
R	constante universal dos gases
T	temperatura
τ_e	tempo de vida do carreador de carga
v	velocidade de varredura
W	espessura da camada de difusão
ω	frequência angular
Z	impedância
Z_{Re}	impedância real
Z_{Im}	impedância imaginária

Sumário

1. Introdução.....	21
1.1. A nanotecnologia	21
1.2. Sistemas químicos integrados	24
1.3. A química supramolecular	27
1.4. Porfirinas e metaloporfirinas.....	28
1.5. Semioquímica, dispositivos fotônicos, sensoramento químico e eletrônica molecular	31
1.6. Reações de transferência eletrônica	33
2. Objetivos	40
3. Materiais e Métodos	41
3.1. Aparelhagens e procedimentos	41
3.2. Reagentes e solventes.....	42
3.3. Sínteses das porfirinas supramoleculares.....	42
3.4. Modificação dos eletrodos	42
3.5. Montagem da célula fotoeletroquímica.....	44
4. Microscopia SPM - Topografia dos filmes de porfirinas supramoleculares.....	45
4.1. Instrumentos e técnicas	45
4.2. Formação de filmes.....	47
4.3. Topografia dos filmes de porfirinas supramoleculares	47
5. Propriedades eletroquímicas dos filmes de porfirinas supramoleculares.....	55
5.1. Processos eletroquímicos em eletrodos quimicamente modificados	55
5.2. Percolação de cargas em condutores redox.....	57
5.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica	58

5.4.	Espectroeletróquímica UV-vis	61
5.5.	Propriedades eletroquímicas de filmes de porfirinas polinucleares	62
5.6.	Mecanismos de transporte de elétrons em filmes de porfirinas	71
6.	Propriedades fotoeletroquímicas dos filmes de porfirinas supramoleculares	79
6.1.	Visão geral	79
6.2.	Comportamento fotoeletro-químico de filmes de ETRP suportados em ITO	80
6.3.	Células fotoeletroquímicas baseadas em filmes de TiO ₂ nanocristalinos sensibilizados com ETRP	85
7.	Propriedades eletrocatalíticas dos filmes de porfirinas supramoleculares	88
7.1.	Visão geral	88
7.2.	Oxidação eletrocatalítica de NO ₂ ⁻	89
7.3.	Catálise redox e catálise química	93
7.4.	Oxidação eletrocatalítica de sulfito e ácido ascórbico	95
7.5.	Célula de análise por injeção em fluxo (FIA) para detecção de sulfito	98
7.6.	CoTCP: um eficiente catalisador para redução de 4e ⁻ do O ₂	102
8.	Computação molecular	112
8.1.	Visão geral	112
8.2.	Filmes de ETRP: Portais lógicos AND, OR, e NOT.	114
9.	Considerações Finais	117
10.	Bibliografia	119
	Curriculum Vitae	138

Índice de Figuras

Fig.1.1.1. Protótipo idealizado de uma máquina molecular compondo um rotor, eixo e mancal.	22
Fig.1.1.2. Desenho da ATP sintetase transportadora de prótons indicando as posições das subunidades que compõe o complexo mitocondrial. Adaptado de Voet&Voet ^[4] .	22
Fig.1.1.3. Estrutura da máquina (<i>shuttle</i>) molecular basead em um rotaxano, controlado eletroquimicamente. Esquema do funcionamento do sistema. Adaptado de Ballardini <i>et alli</i> ^[20] .	23
Fig.1.2.1. Representação esquemática da construção de um sistema biológico genérico e sua analogia com macrossistemas e dispositivos.	24
Fig.1.2.2. Esquema da estrutura membrana / enzimas que constituem a cadeia de transporte de elétrons. Adaptado de Voet&Voet ^[4] .	25
Fig.1.2.3. Esquema da membrana lipídica do sistema fotossintético artificial. O mecanismo de bombeamento de prótons fotoinduzido provocando a ativação da F ₀ F ₁ -ATPase está esquematizada ^[38] .	26
Fig.1.4.1. Esquema mostrando a estrutura do polímero de coordenação gerado a partir de ZnMPyTPP obtido em cristais e soluções concentradas.	29
Fig.1.4.2. Algumas estruturas sintetizadas por Sanders e colaboradores em que supermoléculas são concebidas por sínteses “template” e ao mesmo tempo desenhadas para o reconhecimento molecular.	30
Fig.1.4.3. Estruturas cristalinas análogas a zeólitas obtidas pela coordenação de tetracarboximetaloportirinas coordenadas a (A) clusters trinucleares de carboxilato de cobalto (PIZA-1) e (B) clusters de Zn ₄ O (PIZA-4). Adaptado de Suslick <i>et alli</i> ^[86,87] .	30
Fig.1.4.4. Imagem obtida por SFM no modo contato intermitente de uma parte do material imobilizado sobre vidro, gerado a partir do complexo de ZnTPyP coordenado a complexos de tricarbonilrênio (I) indicado na figura. Adaptado de Hupp <i>et alli</i> ^[93] .	31
Fig.1.5.1. Configurações de bits “1” e “0” do QCA baseado em células contendo duas moléculas de 1,4-dialilbutano. Diagrama de dois HOMOs de uma célula composta pelo cátion radical 1,4-dialilbutano e correspondentes superfícies de isopotencial. Adaptado de Lieberman <i>et alli</i> ^[110] .	33
Fig.1.6.1. (A) Complexo binuclear de Creutz-Taube. (B) Complexo de valência mista, cátion biferroceno.	34

Fig.1.6.2. Curvas de poços potenciais ilustrando um processo de transferência eletrônica de ativação térmica.	35
Fig.1.6.3. Diagrama de energia mostrando as diversas vias de desativação para o sistema C-P-Q.	38
Fig.3.4.1. Esquema do procedimento de montagem (ELSA) do filme de uma tetracluster porfirina ($M[TCP]^{5+}$) catiônica e uma porfirina tetrassulfonada aniônica ($M'[TPPS]^{4-}$).	43
Fig.3.4.2. Esquema da redução de um dos ligantes periféricos da ETRP 5-Clphen e consecutiva formação da espécie dimérica. A ETRP possui 8 pontos de polimerização. $L = [\{ Ru(5-Clphen)_2Cl \}_3 TPyP]^{3+}$	43
Fig.3.5.1. Esquema da montagem da célula fotoeletroquímica baseada em filmes de ETRP como sensibilizador.	44
Fig.4.1.1. Esquema de tunelamento entre duas superfícies metálicas. As funções de onda da amostra tem uma probabilidade finita de recobrimento com as funções da sonda a uma distância de 10 Å. A barreira energética é a média entre as funções trabalho ϕ_{sonda} e $\phi_{amostra}$. Quando um potencial negativo é aplicado na sonda em relação à amostra, elétrons da sonda podem tunelar para estados não-ocupados da amostra.	45
Fig.4.1.2. Curva força <i>versus</i> distância entre a sonda de AFM e a amostra. A interação é descrita por forças de van der Waals.....	46
Fig.4.3.1. Imagem SEM de emissão de campo de um vidro de ITO ^[185]	49
Fig.4.3.2. Imagens de AFM de contato intermitente de um vidro de ITO (A) 1µm e (B) 3,3 µm de lado.	49
Fig.4.3.3. Imagem STM de um vidro de $SnO_2:F^-$ 1µm de lado.	49
Fig.4.3.4. Imagem SEM do filme de CoTCP/ZnTPPS sobre ITO.	49
Fig.4.3.5. Imagens de AFM de não contato do (A) substrato de $SnO_2:F^-$ e do (B) filme de CoTRP/ZnTPPS. (C) e (D) mostram perfis referentes às imagens (A) e (B), respectivamente.	50
Fig.4.3.6. Imagem AFM de contato de um filme de CoTCP/ZnTPPS sobre ITO. (A) 5 µm e (B) 1 µm de lado.....	51
Fig.4.3.7. Imagem AFM de contato intermitente de um filme de CoTCP/ H_2TPPS sobre mica. .	51
Fig.4.3.8. Representação do par iônico formado por $[TCP]^{4+}$ e $[TPPS]^{4-}$	51

- Fig.4.3.9.** Imagens de filmes de ETRP polimerizado (1) obtidas por AFM de contato intermitente (A) e STM (C) e monomérico (3) obtidas por AFM de contato intermitente (B) e STM (D). (E) e (F) correspondem a seções de corte das imagens (C) e (D), respectivamente. ... 52
- Fig.4.3.10.** Imagens de AFM de contato intermitente de filmes de ETRP sobre ITO (A) polimerizado *in situ* (2) e (B) monomérico (3). (C) e (D) correspondem a imagens de AFM de contato aos filmes (2) e (3), respectivamente. 53
- Fig.4.3.11.** Estruturas modeladas por MM/ZINDO de dímeros de ETRP onde (1) há formação da ligação C-C entre resíduos phen e (3) há interação π 53
- Fig.5.1.1.** Esquema dos processos ocorridos num eletrodo modificado com filme de um material redox. No diagrama, o eletrodo está polarizado negativamente, Ox e Red correspondem aos sítios eletroativos imobilizados. Ânions e cátions são trocados com a solução eletrolítica de modo a garantir a neutralidade de cargas durante o processo eletroquímico..... 55
- Fig.5.1.2.** Curva corrente versus potencial ideal de VC para um filme fino ou monocamada irreversivelmente adsorvida. 56
- Fig.5.1.3.** Efeito da cinética de transferência eletrônica heterogênea. Os valores indicados nas curvas correspondem ao inverso do parâmetro cinético ^[193] ψ_r , corresponde a função que descreve a curva corrente versus potencial. 56
- Fig.5.1.4.** Curvas voltamétricas teóricas para uma reação $\text{Ox} + ne^- \rightarrow \text{Red}$, derivadas para filmes organizados quase-cristalinos (linha contínua) e de distribuição randômica (linha tracejada). Os valores indicados correspondem aos parâmetros de interação lateral (A) atrativa e (B) repulsiva entre sítios redox ^[194] 56
- Fig.5.2.1.** Representação do processo de percolação de carga num filme redox. 57
- Fig.5.2.2.** Representação esquemática do comportamento voltamétrico exibido por um filme eletroativo. Perfis voltamétricos de (A) um filme espesso em que a percolação de carga tem uma natureza quase-difusional, (B) situação intermediária com respeito a espessura (ou velocidade de varredura) e efeitos de concentração com a polarização e (C) filme de comportamento ideal, não há variação da concentração devido a polarização. Os perfis de concentração de sítios Ox dentro da camada em função da distância são mostrados nas inserções..... 58
- Fig.5.3.1.** (A) Circuito equivalente de Randles. R_s e R_{ct} são as resistências da solução e de transferência de carga heterogênea, respectivamente, C_{dl} a capacitância da dupla camada e Z_w a impedância de Warburg. (B) Diagramas de Nyquist teóricos para o caso de (1) camada de difusão finita e (2) regime de Warburg ^[196] 59
- Fig.5.3.2.** Diagramas de Nyquist experimentais do par (A) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ e (B) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+/0}$ ^[197] 59

- Fig.5.3.3.** Esquema de uma linha de transmissão constituída de duas vias representando a percolação de carga num filme eletroativo. 60
- Fig.5.3.4.** Linhas de transmissão clássicas constituídas de (A) uma via onde se assume resistência zero e (B) duas vias onde ambas resistências eletrônica e iônica são mensuráveis. (C) Gráfico típico de Nyquist de um circuito de linha de transmissão. 60
- Fig.5.4.1.** Diagrama esquemático de quatro orbitais de fronteira de uma metaloporfirina. As transições Soret (B) e Q's estão indicadas com flechas verticais. 62
- Fig.5.5.1.** Espectros de absorção obtidos após sucessivas deposições de CoTCP e ZnTPPS sobre ITO. Na inserção é mostrada a relação linear (até 10 deposições) da absorbância em 439 nm versus número de deposições. 63
- Fig.5.5.2.** Voltamogramas cíclicos de filmes de (A) CoTCP(Cl)/ZnTPPS a 20, 50 e 100 mV.s^{-1} e (B) CoTCP(PF₆)/ZnTPPS a 100 mV.s^{-1} , 10 primeiras varreduras. Nas inserções são mostradas (A) a relação linear de i_{pa} versus v e (B) a variação de $E_{1/2}$ e i_{pa} em função da varredura de potencial. $\Gamma_{(\text{CoTCP})} = 4 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$. KNO_3 0.5 mol.dm^{-3} 63
- Fig.5.5.3.** Variações dos espectros de absorção do filme de CoTCP/ZnTPPS em função do potencial aplicado. (A) Região de potencial correspondente à redução dos clusters $\text{Ru}_3\text{O}^+/\text{Ru}_3\text{O}$ e (B) da cobalto porfirina $\text{Co}^{\text{III}}\text{P}/\text{Co}^{\text{II}}\text{P}$. Ao lado estão indicadas as regiões de potencial correspondentes no VC do filme de CoTCP/ZnTPPS. Vide Fig.5.5.2. 65
- Fig.5.5.4.** Voltamograma cíclico do filme de MnTCP/FeTPPS a diversas velocidades de varredura. $\Gamma_{(\text{MnTCP})} = 9 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. KNO_3 0.5 mol.dm^{-3} 66
- Fig.5.5.5.** Variações dos espectros de absorção do filme de MnTCP/FeTPPS em função do potencial aplicado. (A) Região de potencial correspondente a redução dos clusters $\text{Ru}_3\text{O}^+/\text{Ru}_3\text{O}$ e (B) da $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}/\text{Mn}^{\text{II}}\text{P}$ sobreposto ao da $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS}$. Na inserção está indicado o resultado da espectroeletroquímica de um filme de MnTCP apenas. Vide Fig.5.5.4. 66
- Fig.5.5.6.** Curvas 3D dos gráficos Bode (A) $|Z|$ e (B) Φ em função do potencial DC aplicado sobre o filme de MnTCP/FeTPPS. (C) Curvas de nível correspondente a curva (B) onde o processo redox em -0,03 V é melhor visualizado. Vide Fig.5.5.4. 66
- Fig.5.5.7.** (A) VC do filme de CuTPRZ/CuTSPc registrados a diversas velocidades de varredura. Na inserção é plotado o gráfico i_{pa} versus v . (B) Espectroeletroquímica do mesmo filme. Na figura estão indicadas as variações espectrais e as atribuições das bandas. $\Gamma_{(\text{CuTRPz})} = 5 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ 67
- Fig.5.5.8.** (A) VC sucessivos de uma solução $5,2 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ de ETRP em solução eletrolítica de DMF (método (1)), $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, eletrodo de Pt. (B) VC de polimerização *in situ* (método (2)) de um eletrodo de Pt modificado previamente com filme monomérico de ETRP em solução eletrolítica de CH_3CN , $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ 68

- Fig.5.5.9.** VC de um filme de ETRP (2) obtido a 10, 25, 50 e 100 mV.s⁻¹. No detalhe é mostrado gráfico de i_{pa} vs v . $\Gamma_{(Ru)} = 4 \times 10^{-9}$ mol.cm⁻². KNO₃ 0.5 M. 69
- Fig.5.5.10.** (A) Voltamogramas cíclicos de eletrodos de GC modificados com filmes polimerizados *in situ* (2) de ETRP registrados a 50 mV.s⁻¹. Os valores indicados na figura correspondem aos valores teóricos de $\Gamma \times 10^{-9}$ mol.cm⁻² de complexos de rutênio (= 4x $\Gamma_{(ETRP)}$). (B) Gráfico de $\Gamma_{(eletroquímico)}$ versus $\Gamma_{(teórico)}$ de diversos filmes de ETRP (2). A linha a 45° corresponde aos valores esperados. KNO₃ 0.5 mol.dm⁻³ 69
- Fig.5.5.11.** Variações espectrais do filme de ETRP (2) na região de 0,8 a 1,25 V. Na figura inserida são mostrados os resultados de espectroeletroquímica da ETRP em solução de DMF na região de (figura superior) 1,0 a 1,14 V e (figura inferior) 1,50 a 2,10 V. Vide Fig.5.5.9. 70
- Fig.5.5.12.** Curvas 3D dos gráficos Bode (A) $|Z|$ e (B) Φ em função do potencial DC aplicado sobre o filme de ETRP (2) $\Gamma_{(Ru)} = 4 \times 10^{-9}$ mol.cm⁻². Vide Fig.5.5.9. 71
- Fig.5.6.1.** Esquema ilustrando as possíveis vias de transporte de elétrons em filmes de porfirinas polimerizáveis; (a) transferência eletrônica por esfera externa entre sítios Ru (*through space*); (b) transferência de carga entre Ru e porfirimina (*through bond*); (c) transferência de carga entre Ru e phen (*through bond*); e (d) transferência de carga entre metaloporfirinas (*through space*). 72
- Fig.5.6.2.** Modelos propostos para reações de transferência eletrônica entre um sítio de Ru^{II} doador (M_D) e Ru^{III} aceitador (M_A), mediadas por níveis π conjugados de ligantes ponte (B)... 72
- Fig.5.6.3.** (A) VC de um filme monomérico (3) de ETRP. $v = 100$ mV.s⁻¹. KNO₃ 0,5 mol.dm⁻³. (B) Diagrama de Nyquist do mesmo filme registrado a 0,97 V. No gráfico são indicadas as leituras dos valores de R_{low} e R_{high} . (C) Gráfico de $-Z_{lm}$ vs ω^{-1} correspondente. (D) Gráfico de C_{low} e $D_e C_m^2$ em função do potencial. 74
- Fig.5.6.4.** Diagramas de Nyquist obtidos a 0,97 V para os filmes de ETRP (A) polimerizado diretamente pelo método (1) e (B) polimerizado *in situ* (2). Nas figuras inseridas estão os gráficos de $-Z_{lm}$ vs ω^{-1} correspondentes. Vide Fig.5.6.3. 75
- Fig.5.6.5.** Endentações efetuadas por AFM de contato em filmes de ETRP. (A) um filme fino e (B) filme mais espesso gerado por (1). Na inserção é mostrada uma seção de corte da região onde foi feita a endentação. 75
- Fig.5.6.6.** (A) Diagrama de Nyquist do filme ELSA de MnTCP/FeTPPS registrado a 0,08 V. (B) Gráfico de $-Z_{lm}$ vs ω^{-1} correspondente. Vide Fig.5.5.4. 77
- Fig.5.6.7.** (A) Diagrama de Nyquist registrado a -0,12 V de um filme de MnTRP/MnTPPS imobilizado sobre GC. Curvas 3D de Bode (B) $|Z|$ e (C) Φ em função do potencial para o mesmo filme. KNO₃ 0,5 mol.dm⁻³. 78

- Fig.6.1.1.** Curvas de poços potenciais ilustrando um processo de transferência eletrônica fotoinduzida. 79
- Fig.6.2.1.** Espectros de fotoação e de absorção dos filmes de ETRP molecular (3), polimerizados *in situ* (2) e diretamente da solução (1). $E = 0,0$ V. $O_{2(sat.)}$ utilizado como aceitador de elétrons. 81
- Fig.6.2.2.** Espectros de absorção experimental e calculado por ZINDO/S para o complexo $[H_2(4-TPyP)\{Ru(5-Clphen)_2Cl\}_4]^+$ (ETRP). O espectro teórico foi calculado pela Eq.6.2.I., utilizando largura de banda de 3000 cm^{-1} , fixa para todas as transições. A curva final foi dividida por 7×10^6 para estar na mesma escala do gráfico. 82
- Fig.6.2.3.** (A) Densidade de fotocorrente registrada durante o experimento de fotocronoamperometria de um filme de ETRP (1) sobre ITO em contato com solução eletrolítica saturada com O_2 . $E = 0,0$ V. (B) Gráfico dos quadrados da fotocorrente *versus* potencial aplicado, gerado a partir dos dados obtidos com experimentos dos filmes (1) e (2).. 82
- Fig.6.2.4.** Diagrama de energia de um filme de ETRP em contato com uma solução eletrolítica contendo O_2 como aceitador de elétrons, construído a partir dos resultados experimentais (esquerda); Diagrama de orbitais moleculares gerado por Zindo/S (centro); densidade de carga ilustrando um dos HOMO centrado em um complexo de $Ru(5-Clphen)_2Cl$ e o LUMO centrado no anel porfirínico (direita). 84
- Fig.6.2.5.** Espectros de absorção e emissão da ETRP em CH_3OH $\lambda_{exc.} = 548\text{ nm}$ 85
- Fig.6.3.1.** (*tracejada*) Voltamograma linear de um eletrodo de $SnO_2:F^-$ modificado com filme de TiO_2 nanocristalino, indicando potencial de abertura de condução (CB) $\sim -0,5V$. A curva foi multiplicada por 4 para melhor visualização na escala do gráfico. (*linha cheia*) Voltamograma cíclico do eletrodo de $SnO_2:F^-$ modificado com filme de TiO_2 nanocristalino na presença de ETRP $1 \times 10^{-4}\text{ mol.dm}^{-3}$ em DMF em que a faixa de potencial atinge o potencial de polimerização..... 85
- Fig.6.3.2.** Imagem SEM de um filme de TiO_2 nanocristalino suportado sobre filme de $SnO_2:F^-$ 86
- Fig.6.3.3.** Curvas de IPCE *vs* λ para células fotoeletroquímicas de Grätzel sensibilizadas por filmes de ETRP (-■-) adsorvido (molecular) e (-●-) polimerizado..... 87
- Fig.6.3.4.** Diagrama de energia para um eletrodo de TiO_2 sensibilizado com ETRP e em contato com um eletrólito contendo o par I_3^-/I^- 87
- Fig.7.2.1.** Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de GC modificado com filme de ETRP (2) na presença de concentrações crescentes ($1,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$) de nitrito de sódio. A curva pontilhada refere-se à VC do eletrodo modificado na ausência de nitrito. $v = 20\text{ mV.s}^{-1}$ A figura inserida corresponde ao gráfico de $[NO_2^-]$ *vs* $i_{cat.}$ 90

Fig.7.2.2. (A) Voltamogramas RDE de um eletrodo de GC modificado com filme de ETRP (2) ($\Gamma = 3 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$) em solução $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$, $200 < \omega.\text{rpm}^{-1} < 8000$, $\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$. (B) Gráfico de Levich dos experimentos de RDE obtidos em soluções (-■-) 0,99, (-●-) 1,96, (-▲-) 3,85, (-▼-) 7,41 e (-◆-) $12,3 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ de NaNO_2 . (C) Gráficos de Koutecky-Levich correspondentes..... 91

Fig.7.2.3. Gráfico de $k_f \Gamma$ vs Γ dos dados dos voltamogramas RDE obtidos com filmes de ETRP (2) de Γ de $2,5 \times 10^{-9}$ até $1,2 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$ 92

Fig.7.2.4. Diagramas de Nyquist obtidos em experimentos de RDE a diversas frequências angulares (indicadas no gráfico) a 0,95 V com eletrodos modificados com filme de ETRP e em solução $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ de nitrito. 92

Fig.7.3.1. VC de filmes de MnTRAq (A) estabilizado com ânions (A) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e (B) $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$. pH 6.8. 93

Fig.7.3.2. VC de eletrodo de $[\text{MnTRAq}]/\text{Fe}(\text{CN})_6$ na presença de solução de concentrações crescentes de nitrito. $\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$. Na figura inserida é plotada $i_{p,a}$ vs $[\text{NO}_2^-]$ 94

Fig.7.3.3. VC de eletrodo de $[\text{MnTRAq}]/\text{ZnTPPS}$ na presença de solução de concentrações crescentes de nitrito. $\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$. Na figura inserida é plotada $i_{p,a}$ vs $[\text{NO}_2^-]$ 94

Fig.7.3.4. Gráfico logarítmico das constantes cinéticas k_f obtidas para os filmes contendo complexos de **a:** $\text{P}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^{2+}$; **b:** $\text{Pz}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^{2+}$; **c:** $\text{P}[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}]^{2+}$ e **d:** $\text{P}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{O}]^{2+}$ em função dos potenciais $E_{1/2}$ do par $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$. No caso **d** o valor de potencial refere-se ao par $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{III}}$. P = piridilporfirina; Pz = porfirazina. 95

Fig.7.4.1. (A) Voltamogramas RDE do eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de ETRP (2) ($\Gamma = 3 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$) em solução $7,41 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ de Na_2SO_3 , Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$, pH = 4,5, $200 < \omega.\text{rpm}^{-1} < 8000$. $\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$. (B) Gráfico de Levich dos experimentos de RDE obtidos em soluções (-■-) 0,99, (-●-) 1,96, (-▲-) 3,85, (-▼-) 7,41 e (-◆-) $12,3 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ de Na_2SO_3 . (C) Gráficos de Koutecky-Levich correspondentes. Os valores de corrente limite foram medidos em 1,15 V. 97

Fig.7.4.2. (A) Voltamogramas RDE do eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de ETRP (2) ($\Gamma = 3 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$) em solução $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ de ácido ascórbico, $200 < \omega.\text{rpm}^{-1} < 8000$. $\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$. (B) Gráfico de Levich dos experimentos de RDE obtidos em soluções (-■-) 0,99, (-●-) 1,96, (-▲-) 3,85, (-▼-) 7,41 e (-◆-) $12,3 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ de ácido ascórbico. 97

Fig.7.5.1. (A) Foto do dispositivo de FIA destinado à análise de SO_3^{2-} . (1) entrada da solução carreadora eletrolítica, (2) entrada da solução de $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$, (3) eletrodo de referência, (4) contato do eletrodo de trabalho e (5) saída para descarte e contra-eletrodo. (B) Vista da face contendo a espiral e (C) vista da face voltada ao eletrodo detector do bloco central. (D) Foto de um eletrodo de $\text{SnO}_2:\text{F}^-$ modificado com filme de $\text{CoTRP}/\text{ZnTPPS}$ sobre uma folha impressa a fim de ilustrar a transparência e homogeneidade do filme. 100

- Fig.7.5.2.** Arranjos de FIA mostrando (A) o sistema de transporte por gravidade, constituído de vasilhames suspensos. (B) Detalhe do sistema de injeção e célula FIA. 100
- Fig.7.5.3.** Voltamogramas cíclicos do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ registrado com a célula de FIA, a diversas velocidades de varredura. Eletrodo de trabalho $\text{SnO}_2:\text{F}^-$. O experimento foi realizado sem vazão de solução. 101
- Fig.7.5.4.** Diagrama de Nyquist do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ registrado a 0,180 V (vs referência) utilizando célula de FIA, sem vazão. (-●-) experimental e curvas simuladas utilizando (--) elemento de Warburg e (....) CPE no circuito equivalente de Randles..... 101
- Fig.7.5.5.** Sequência de injeções diretas na solução carreadora eletrolítica, acompanhada por cronoamperometria, de soluções $7,8 \times 10^{-7} < [\text{SO}_3^{2-}] / \text{mol}.\text{dm}^{-3} < 1,7 \times 10^{-5}$. No detalhe é mostrada a curva de calibração e o valor obtido para o limite de detecção nessa condição. 102
- Fig.7.5.6.** Sequência de injeções na solução carreadora ácida, acompanhada por cronoamperometria, de soluções $5,94 \times 10^{-5} < [\text{SO}_3^{2-}] / \text{mol}.\text{dm}^{-3} < 1,98 \times 10^{-3}$. No detalhe é mostrada a curva de calibração e o valor obtido para o limite de detecção nessa condição.. 102
- Fig.7.6.1.** Representação do centro ativo da citocromo *c* oxidase, constituída de um grupo *heme* a_3 e Cu_B disposto a 5Å da face do grupo *heme*. Ligada axialmente a ferroporfirina encontra-se o resíduo imidazolinico da His376. O complexo de cobre encontra-se coordenado a três histidinas. Além dos centros metálicos, a Tyr244 também participa da reação catalítica..... 103
- Fig.7.6.2.** Ciclo catalítico da citocromo *c* oxidase. Os quadrados representam estados do centro binuclear *heme* a_3 Cu_B (veja no texto). As setas apontadas para fora do círculo representam o transporte de H^+ através da membrana acoplada à redução por $4e^-$ do O_2 103
- Fig.7.6.3.** Voltamogramas RRDE de (A) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.\text{dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\omega = 400 \text{ rpm}$, $E_r = 0,80 \text{ V}$ (determinação da eficiência de coleta do anel, $\eta = 0,25$), (B) de uma solução saturada de O_2 utilizando um eletrodo de GC modificado com CoTPyP e (C) CoTCP, $\omega = 1000 \text{ rpm}$, $E_r = 1,22 \text{ V}$, $\nu = 10 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$, $\text{pH} = 4,7$ 105
- Fig.7.6.4.** (A) Voltamogramas cíclicos de soluções saturadas com N_2 e O_2 (indicadas no gráfico), utilizando um filme de ZnTCP (alto) e de ELSA de CoTCP/ZnTPPS (abaixo). $20 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$, $\text{pH} 4,5$. (B) VC da solução saturada de O_2 utilizando filme de CoTCP/ZnTPPS a 2, 5, 10, 20 e $50 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$. Figura inserida: Gráfico de $i_{p,c}$ vs $\nu^{1/2}$ 106
- Fig.7.6.5.** (A) Voltamogramas RRDE de um eletrodo GC modificado com filme CoTCP/ZnTPPS ($\Gamma = 4 \times 10^{-11} \text{ mol}.\text{cm}^{-2}$) obtidos em solução saturada com O_2 . A corrente no eletrodo de anel a 3000 rpm foi multiplicada por 50 para melhor visualização. $E_r = 1,22 \text{ V}$, $\text{pH} = 4,5$, $100 < \omega < 3000 \text{ rpm}$ indicados no gráfico. (B) Gráficos de Levich gerados a partir dos dados de (A) (-●-) e também dos filmes de CoTCP/ H_2TPPS (-■-) em solução de $\text{O}_{2(\text{sat})}$. As curvas teóricas para a reação de 2 e $4e^-$ são indicadas por linhas tracejadas. Os pontos experimentais (-x-) correspondem aos dados obtidos com filme de CoTPyP em solução $\text{O}_{2(\text{sat})}$, utilizados como padrão de reação bieletrônica. (C) Gráficos de Koutecky-Levich correspondentes..... 108

- Fig.7.6.6.** (A) Gráficos de Koutecky-Levich para os experimentos de RDE para filmes de CoTCP/H₂TPPS em solução saturada de O₂ em diversos pH's. (B) Gráfico de I_k^{-1} em função do pH da solução eletrolítica..... 109
- Fig.7.6.7.** (A) Voltamogramas RRDE de um eletrodo Au modificado com filme CoTCP/H₂TPPS ($\Gamma = 4 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$) obtidos em solução saturada com O₂. $E_r = 1,22 \text{ V}$, pH = 4,5, $100 < \omega < 2000 \text{ rpm}$ indicados no gráfico. (B) Gráficos de Levich gerados a partir dos dados de (A) (-●-) e também dos filmes de CoTCP/H₂TPPS imobilizados em eletrodos de GC para comparação (-■-) em solução de O_{2(sat.)}. As curvas teóricas para a reação de 2 e 4e⁻ são indicadas por linhas tracejadas. (C) Gráficos de Koutecky-Levich correspondentes..... 110
- Fig.7.6.8.** Voltamogramas cíclicos de eletrodos de GC modificados com filmes de (A) CoTCP/FeTPPS e (B) CoTCP/MnTPPS obtidos e soluções saturadas com N₂ e O₂. 20 mV.s^{-1} , pH 4,5.110
- Fig.8.1.1.** Tabelas da verdade dos três portais lógicos básicos (AND, OR, NOT) e símbolos correspondentes..... 113
- Fig.8.2.1.** Esquema ilustrando os processos promovidos pela ETRP empregados como funções lógicas. (1) Reações eletrocatalíticas de oxidação de (1) ferricianeto e (2) ácido ascórbico envolvendo o HOMO da supermolécula. A reação de redução fotoinduzida do O₂ (3) tem participação do LUMO. 114
- Fig.8.2.2.** Foto do arranjo FIA montado sobre uma fonte luminosa. Soluções de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e ácido ascórbico $1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ foram adicionados por meio do injetor mostrado na figura.... 115
- Fig.8.2.3.** Cronoamperogramas correspondentes a saída (outputs) dos portais lógicos construídos a partir do dispositivo FIA baseado em filme de ETRP. (A) AND, (B) Or e (C) NOT. (1) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, (2) Ác. Ascórbico. Detalhes são encontrados no texto..... 115
- Fig.8.2.4.** Tabelas da verdade dos três portais lógicos básicos (AND, OR, NOT). Os critérios de entradas e saídas estão indicados. 116

Índice de Tabelas

Tabela - 1.6.1. Constantes cinéticas de auto-troca de alguns pares redox mais significativos.....	36
Tabela - 5.6.1. Valores de $D_e C_m^2$ obtidos para os filmes de ETRP.....	76
Tabela - 6.2.1. Valores estimados de tempo de vida do portador de carga minoritário em filmes de ETRP.....	84
Tabela - 7.5.1. Dados utilizados para simulação da curva de Nyquist para o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ utilizando célula de FIA.	101

Resumo

Neste trabalho são descritas as propriedades morfológicas, condutoras, fotoeletroquímicas e eletrocatalíticas de filmes de porfirinas supramoleculares, contendo complexos de rutênio polipiridina e clusters trinucleares de rutênio. Foram empregadas técnicas de microscopia de varredura por sonda, voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroeletrólítica UV-vis, voltametria de disco rotatório e experimentos combinados de eletroquímica/fotoeletroquímica. Cálculos semi-empíricos foram utilizados em alguns casos para dar maior suporte às interpretações. O método de preparação dos filmes tem efeito drástico sobre o tipo de empacotamento do material. Conseqüentemente, as propriedades condutoras e fotoeletroquímicas também são afetadas. Por exemplo, o coeficiente de difusão eletrônica ($D_e C_m^{-2}$) pode variar até 10^4 vezes dependendo do tipo de empacotamento de uma mesma porfirimina utilizada. Os processos de condução desses filmes são controlados por um mecanismo redox envolvendo os sítios de rutênio e são mediados por orbitais π^* dos anéis porfirínicos e polipiridínicos. A intensidade de fotocorrente em função do λ incidente depende do mecanismo de transporte de elétrons e pode ser modulada pela natureza e grau de acoplamento eletrônico entre os anéis porfirínicos dentro do filme. Esses filmes exibem propriedades eletrocatalíticas na oxidação de substratos de interesse ambiental, da indústria alimentícia e do setor médico, tais como nitrito, sulfito e ácido ascórbico. As eficiências desses materiais são altas, com $k_f > 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Em catalisadores redox foi verificada uma tendência exponencial entre a constante cinética de transferência eletrônica heterogênea e potencial de $E_{1/2}$ do centro redox no filme, como previsto pela equação de Marcus. A cobalto porfirimina contendo quatro clusters trinucleares de rutênio se comporta como um eficiente catalisador molecular da redução do O_2 por 4 elétrons, em $\text{pH} < 5$. O mecanismo de redução não envolve a bis-coordenação do O_2 a dois sítios metálicos. Nesse caso, efeitos eletrônicos dos complexos periféricos devem ativar o centro da metaloporfirimina, promovendo a transferência multieletrônica e prevenindo a formação de espécies reativas, como $\text{OH}\cdot$ e O_2^- . Uma célula de FIA foi construída visando a análise quantitativa de sulfito, exibindo alta eficiência em termos de limite de detecção, frequência de análises e reprodutibilidade. O sistema FIA foi adaptado e empregado juntamente com o filme de uma porfirimina supramolecular para reproduzir as funções básicas de um portal lógico, exibindo comportamento singular, podendo desempenhar as três funções (AND, OR e NOT) num único sistema químico integrado.

Abstract

A full characterization of the morphologic, conduction, photoelectrochemical and electrocatalytic properties of supramolecular porphyrin films containing ruthenium polypyridyl or ruthenium clusters, is described. Techniques, such as scanning probe microscopy, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, UV-vis spectroelectrochemistry, rotating disk electrode voltammetry, and combined electrochemical/photoelectrochemical experiments were employed. Semi-empirical calculations were utilized in order to obtain more information on the interpretations. The preparation method of film deposition has a special effect on the material packing. Consequently, the conduction and photoelectrochemical properties are also affected. For example, the electronic diffusion coefficient ($D_e C_m^2$) differs by up to 10^4 times depending on the packing characteristics of the same porphyrin material. The conduction process is limited by a redox mechanism involving the ruthenium centers and is mediated by π^* orbitals of the porphyrin or polypyridine species. The photocurrent intensity as a function of the incident λ depends on the electron transport mechanism involved and this can be tuned by the nature and the degree of electronic coupling between the porphyrin rings, in the film. This kind of films also exhibits electrocatalytic activities for the oxidation of substrates with interests in the environmental, food and medical areas, such as nitrite, sulfite, and ascorbic acid. The efficiency of these materials are also high, with $k_f > 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. An exponential relationship of the heterogeneous electron transfer kinetic constant with the $E_{1/2}$ of the redox center was found, as predicted by the Marcus equation. The cobalt porphyrin containing four ruthenium clusters behaves as an efficient catalyst for the 4-electron reduction of O_2 , at $\text{pH} < 5$. The mechanism does not involve the bis-coordination of O_2 to two metallic centers, but electronic effects from the ruthenium clusters should be activating the metalloporphyrin center, promoting the multi-electronic transfer and preventing the formation of reactive species, such as $\text{OH} \cdot$ e O_2^- . A FIA cell was built in order to provide a quantitative analysis of sulfite, and it exhibited high sampling frequency, reproducibility, as confirmed by the low detection limit ($0.1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). The FIA system was adapted and employed with a supramolecular porphyrin film as logic gates and they exhibited a unique behavior, operating the three basic functions (AND, OR and NOT) in a single integrated chemical system.

Capítulo 1

1. Introdução

1.1. A nanotecnologia

“There’s plenty of room at the bottom”

- R. Feynman -

O campo da nanotecnologia é, sem dúvida, o mais importante atualmente, dentre as ciências e tecnologias. A nanotecnologia é definida como um conjunto de atividades que se baseiam em fenômenos em nível molecular e que tem aplicação no nosso mundo macroscópico. É uma abordagem da ciência e tecnologia em que as dimensões de escala de 0,1 a 100 nm (dimensão de átomos, moléculas e nanopartículas) desempenham papel fundamental.

A nanotecnologia engloba diversas áreas, desde engenharia eletrônica e mecânica, até aplicações biomédicas, tais como terapia gênica, liberação de drogas e projeto de novos fármacos. Além disso, a tecnologia molecular tem grande potencial para o desenvolvimento em aplicações voltadas ao armazenamento e processamento de informação. Também pode-se citar outras tecnologias associadas à nanotecnologia, como o desenvolvimento de sensores químicos, materiais eletrocromáticos e dispositivos de converção de energia, como células solares e de combustível.

O investimento no programa nanotecnológico norte americano, *National Nanotechnology Program*, corresponde ao segundo maior da história (logo depois do

programa espacial Apollo), envolvendo recursos de mais de US\$ 3,7 bilhões ^[1].

Uma importante característica da nanotecnologia é ser uma área realmente multidisciplinar, que necessita de compartilhamento de conhecimentos tanto teóricos, quanto de ferramentas e técnicas.

A idéia inicial da nanotecnologia deve-se a Richard P. Feynman* e sua conferência clássica proferida em 1959, que teve como título: *“There’s plenty of room at the bottom - An invitation to enter a new field of physics”*, no encontro anual da American Physical Society realizada nas instalações da Caltech ^[2]. Nessa conferência, Feynman lançou diversos desafios, os quais poderiam ser alcançados com as ferramentas ora existentes.

Em 1981, Drexler publicou o primeiro artigo no campo da nanotecnologia ^[3] em que ele propõe sínteses *de novo* de proteínas como parte da estratégia de desenvolver novos e avançados dispositivos moleculares montados átomo-por-átomo. A idéia principal tem uma forte inspiração nos sistemas vivos, os quais fornecem maquinários moleculares que desempenham funções similares aos dos dispositivos macroscópicos criados pelo homem. A Fig.1.1.1. ilustra um protótipo de uma

* R.P. Feynman, 1918-1988 (Caltech, Pasadena, CA, EUA) recebeu prêmio Nobel de Física em 1965 pela sua contribuição nos fundamentos da eletrodinâmica quântica.

máquina molecular artificial visualizada por Drexler, que seria constituída por polipeptídeos formando um rotor, eixo e mancal.

Fig.1.1.1. Protótipo idealizado de uma máquina molecular compondo um rotor, eixo e mancal.

É bastante evidente a inspiração da nanotecnologia nos sistemas biológicos. Nos últimos 20 anos, a pesquisa voltada para a nanotecnologia foi estimulada por avanços e mudanças de paradigmas na bioquímica, das quais ressalta-se a elucidação de mecanismos envolvidos na fotossíntese*, na fosforilação oxidativa† e em canais de íons em membranas celulares‡. Processos bioquímicos são diversas vezes

* J. Deisenhofer, 1943- (Howard Hughes Medical Institute Chevy Chase, MD, USA; University of Texas Southwestern Medical Center at Dallas Dallas, TX, EUA), R. Huber, 1937- (Max-Planck-Institut für Biochemie Martinsried, Alemanha) e H. Michel, 1948- (Max-Planck-Institut für Biophysik Frankfurt-Main, Alemanha) receberam prêmio Nobel de Química de 1988 pela determinação cristalográfica do centro reacional fotossintético.

† P.D. Boyer, 1918- (University of California Los Angeles, CA, EUA), J.R. Walker, 1941- (MRC Laboratory of Molecular Biology Cambridge, Reino Unido) e J.C. Skou, 1918- (University Aarhus, Dinamarca) dividiram o prêmio Nobel de Química de 1997 pela elucidação do mecanismo de síntese de ATP.

‡ O prêmio Nobel de Química de 2003 foi concedido a P. Agre, 1949- (Johns Hopkins University School of Medicine Baltimore, MD, EUA) e R. MacKinnon, 1956- (Johns Hopkins University School of Medicine Baltimore, MD, EUA) pelas descobertas relacionadas a canais em membranas celulares.

proporcionados por máquinas moleculares bastante complexas, impulsionadas pela energia livre resultante por diferenças de potencial químico, forças mecânicas, etc., ou pela absorção de luz.

O modelo de máquina molecular visualizada por Drexler (Fig.1.1.1.) constituído de um rotor possui um correspondente natural. Na Fig.1.1.2. é ilustrada a estrutura da ATP sintetase transportadora de prótons, uma das mais complexas máquinas moleculares naturais. Essa enzima, responsável pela síntese de ATP a partir de ADP e fosfato, corresponde à estrutura mais complexa presente na mitocôndria, constituída de dois domínios principais, um denominado de porção F_0 integrado à membrana, formado por um canal de prótons, e uma porção citosólica F_1 , que contém três sítios catalíticos responsáveis pela síntese de ATP.

O fluxo de prótons através do canal da porção F_0 gera um torque que é transmitido à porção F_1 através de um eixo assimétrico. A torção faz com que a porção F_1 libere sequencialmente ATP dos três sítios catalíticos. O gradiente de H^+ através da membrana mitocondrial é suficiente para promover o processo.

Fig.1.1.2. Desenho da ATP sintetase transportadora de prótons indicando as posições das subunidades que compõe o complexo mitocondrial. Adaptado de Voet&Voet [4].

A natureza de rotor da F_1 ATPase foi proposta por Boyer[†] [5,6] e posteriormente verificada experimentalmente [7,8]. Estruturas similares a ATP sintetase próton transportadora também são encontradas em bactérias e cloroplastos, onde estão associadas ao processo fotossintético. Também são observados mecanismos análogos dirigidos por fluxo de prótons em enzimas capazes de gerar trabalho mecânico. Tem-se como exemplo a miosina presente em filamentos de actina e outras células do tecido muscular, responsáveis por promover os movimentos musculares.

Devem-se a Stoddart e Balzani [9-21] os trabalhos mais significativos voltados ao desenho e concepção de máquinas moleculares artificiais. Os sistemas capazes de executar trabalhos mecânicos em nível molecular estudados por eles são baseados na química de rotaxanos e catenanos[§]. Os movimentos executados por porções da máquina molecular devem-se a aplicação de um estímulo externo (*inputs*), o qual pode ser químico (protonação/desprotonação), fotoquímico ou eletroquímico (oxidação/redução). O [2]rotaxano [20] ilustrado na Fig.1.1.3 possui um anel macrociclo deficiente em elétrons π e um haltere com alta densidade eletrônica (π -suficiente). A conformação do rotaxano é estabilizada graças a interação π - π entre a unidade bipiridina do anel macrociclo e 2,6-dioxiantraceno ensanduichada, e à interação C-H...O entre o hidrogênio da posição α -bipiridinium e o oxigênio da porção poliéter. A oxidação do resíduo 2,6-dioxiantraceno gera uma carga positiva, causando o afastamento do anel macrociclo daquela região. A primeira oxidação ocorre em

potenciais mais positivos que do haltere sozinho, mostrando que o macrociclo inicialmente próximo ao antraceno torna sua oxidação mais difícil. Uma vez afastado, o macrociclo não interfere mais nos níveis eletrônicos do antraceno e o segundo potencial de oxidação é idêntico ao do haltere de partida [20].

Fig.1.1.3. Estrutura da máquina (*shuttle*) molecular baseada em um rotaxano, controlado eletroquimicamente. Esquema do funcionamento do sistema. Adaptado de Ballardini *et alli* [20].

Foram criados jargões na nanotecnologia, como por exemplo para descrever as duas estratégias básicas para manipulação de materiais de escala nanométrica: a *top-down* e a *bottom-up*. A primeira se refere na obtenção de estruturas de escala nanométrica através de técnicas de moldagem e desgaste, enquanto que a *bottom-up*, também denominada de nanotecnologia molecular, emprega a construção de estruturas mais complexas através de estruturas orgânicas e inorgânicas menores. Os químicos, pela sua formação, encontram-se em vantagem no desenvolvimento da estratégia *bottom-up*, pois são únicos na habilidade de manipular moléculas, as menores entidades da matéria que exibem identidades em formas e propriedades, para a construção de sistemas “inteligentes”.

Atualmente, emprega-se nanopartículas de metais e semicondutores na indústria de cosméticos, tratamentos de superfícies para

[§] Catenanos e rotaxanos são classes de moléculas que contêm dois ou mais componentes encadeados, não ligados covalentemente, mas por um elo mecânico (estérico) que previne a dissociação. Catenanos possuem estruturas de “correntes” e rotaxanos possuem um macrociclo “capturado” por uma unidade linear em forma de haltere.

isolamento térmico, anticorrosivo e em ferramentas, como lâminas e brocas, a fim de aumentar a dureza do material. A nanotecnologia como aplicada hoje está ainda no que pode ser considerado o estágio *top-down* mais primitivo.

Os sistemas vivos utilizam para compor seu maquinário celular apenas a estratégia *bottom-up*. A formação de macromoléculas que tem a função apenas estrutural ou de máquinas moleculares é feita a partir da associação de estruturas menores, componentes básicos (amino-ácidos, lipídios e açúcares). No entanto, as máquinas moleculares por si não são capazes de promover todo o processo bioquímico. Para o funcionamento do processo como um todo é necessária organização molecular.

1.2. Sistemas químicos integrados

“our ability to arrange atoms lies at the foundation of technology.”

- K. E. Drexler -

Na Fig.1.2.1. está representado o esquema de construção de um organismo, indicando a hierarquia de sua construção. É importante notar que acima das estruturas primárias, como proteínas e ácidos nucleicos, estão as estruturas constituídas por arranjos organizados ou sistemas químicos integrados [22], os quais são responsáveis pela promoção do processo bioquímico. Como exemplos pode-se tomar as enzimas associadas ao DNA, responsáveis pela replicação, reparo e transcrição e a estrutura de complexos ancorados na membrana tilacoidal em cloroplastos ou mitocondrial, responsáveis pela fotossíntese e pela cadeia de transporte de elétrons / fosforilação oxidativa, respectivamente. Macrossistemas artificiais desenhados para executar uma função ou promover um processo específico também

são baseados em sistemas químicos integrados e têm uma analogia direta aos sistemas biológicos (Fig.1.2.1)

Fig.1.2.1. Representação esquemática da construção de um sistema biológico genérico e sua analogia com macrossistemas e dispositivos.

Os sistemas químicos integrados das organelas são responsáveis por conduzir diversas funções vitais. A mitocôndria é uma organela presente em quase todos os organismos vivos, onde ocorre o consumo de piruvato e O_2 para a produção de ATP. Enzimas ancoradas à membrana são responsáveis por uma série de reações de transferência de elétrons e de prótons. Os complexos encontram-se próximos uns dos outros de modo a garantir o acoplamento e promoção da transferência vetorial de carga. A membrana fornece um ambiente favorável que permite o acoplamento da transferência de elétrons e de prótons através da membrana. Um esquema da etapa final do processo que ocorre na mitocôndria está ilustrado na Fig.1.2.2., correspondendo à cadeia de transporte de elétrons, após o ciclo do ácido cítrico.

A energia necessária para a síntese de ATP é obtida da oxidação de NADH e

FADH₂ na cadeia de transporte de elétrons, uma série de quatro complexos protéicos organizados tanto espacialmente quanto energeticamente, onde o transporte de elétrons se dá da espécie de menor para de maior potencial padrão de redução. A transferência de elétrons dos complexos I e II para o complexo III é mediada pela coenzima Q (ubiquinona) e do complexo III ao complexo IV é mediada pela proteína periférica citocromo *c*. Os complexos I e II possuem em seu interior clusters Fe-S envolvidos no transporte de elétrons por meio de um mecanismo redox. Os complexos III e IV possuem sítios redox constituídos por citocromos (grupos heme). Acoplados ao transporte de elétrons encontram-se mecanismos de bombeamento de prótons da matriz para o espaço intermembrana da mitocôndria. O potencial eletroquímico resultante desse gradiente de prótons corresponde à força motriz da reação de fosforilação de ADP, produzindo ATP pela ação da ATPase próton transportadora (Fig.1.1.2.).

Muitas vezes encontramos inspiração nos eventos ocorridos em sistemas biológicos e encorajamento para demonstrar que tais eficiências e seletividades são plausíveis. Eventos promovidos por sistemas químicos integrados naturais, tais como a fosforilação oxidativa (ou sistema fotossintético) servem

para o direcionamento de projetos de sistemas artificiais e dispositivos destinados a cumprir uma função altamente específica, como de uma célula de combustível (ou fotoeletroquímica). Certamente a natureza levou milhões de anos de evolução no desenvolvimento de estruturas e arranjos ideais para a promoção dessas funções. No entanto, um sistema químico integrado artificial não precisa necessariamente imitar diretamente ou reproduzir um sistema biológico. Os sistemas biológicos necessitam de condições de operação limitada e imposta pela origem evolucionária e disponibilidade natural de materiais. Por outro lado, os químicos não estão atrelados e limitados a sistemas similares aos encontrados em sistemas vivos, mas são livres para criar novas e desconhecidas espécies e conceber processos sem precedentes.

Análogos artificiais do processo fotossintético são mimetizados por células fotovoltaicas e fotoeletroquímicas. Essa última, também conhecida como célula de Grätzel [23-36], baseia-se em um dispositivo de dois eletrodos bloqueantes, onde o fotoanodo é um eletrodo modificado com filmes de nanopartículas de um semicondutor de *band-gap* largo, sensibilizado com um corante que absorve luz e injeta elétrons na banda de condução do semicondutor.

Fig.1.2.2. Esquema da estrutura membrana / enzimas que constituem a cadeia de transporte de elétrons. Adaptado de Voet&Voet [4].

O corante oxidado é regenerado pela espécie reduzida do par redox presente na solução eletrolítica (I_3^-/I_2). No contra-eletrodo ocorre a reação complementar regenerando a espécie reduzida.

Uma nova estratégia mimética voltada para converter luz em energia elétrica foi introduzida por Gust *et alii* [37] e consiste em um sistema híbrido gerado pela combinação de um fotoanodo e de uma célula de combustível que emprega uma enzima (por ex. a glicose oxidase) para promover a oxidação do combustível. Basicamente, o dispositivo utiliza um eletrodo de SnO_2 nanoparticulado modificado com filme de porfirina (ou clorofila). A excitação dessa espécie é seguida pela injeção de um elétron na banda de condução do anodo. A porfirina (ou clorofila) oxidada é reduzida pelo NADH ou NADPH presente na solução. A espécie mais estável $NAD(P)^+$ resultante da oxidação por dois elétrons não é regenerada no catodo. Nesse caso o $NAD(P)^+$ tem o papel de aceitador de elétrons provindos da reação enzimática de oxidação do combustível [37]. Esse sistema alia as funções de uma reação enzimática e de um processo fotoinduzido num único dispositivo.

Sem dúvida, o exemplo mais aprimorado no que diz respeito a sistemas biomiméticos deve-se a Gust, Moore & Moore [38-44]. A molécula constituída de uma tríade C-P-Q (caroteno-porfirina-naftoquinona) da Fig.1.2.3. é capaz de promover o processo de separação de cargas, gerando a espécie C^+-P-Q^- , devido à excitação por luz na região do visível [45]. O longo tempo de vida da espécie (seção 1.6) C^+-P-Q^- confere à tríade potencialidade em aplicações na mimetização do sistema fotossintético. Uma das vantagens da tríade contendo grupos aceitadores de elétrons, baseados em quinonas, é que ela, além de promover a separação de cargas e transferência eletrônica, é capaz de transferir prótons. Isso se deve ao fato do pKa dos átomos de oxigênio da quinona alterar

dramaticamente em função dos estados de oxidação. Recentemente, os autores incorporaram a tríade de forma orientada em uma dupla camada lipídica de um lipossomo, de modo que a porção quinona ficasse voltada para a parte externa e porção carotenóide para a parte interna da vesícula. A membrana também contém quinonas independentes (Qs) que podem se difundir. A excitação da tríade C^+-P-Q^- resulta na transferência de um elétron para a quinona livre. O radical formado é protonado no exterior do lipossomo, difunde-se pela membrana e é reoxidado no interior pelo cátion da porção carotenóide, acidificando o meio interno. O sistema atua como um bombeador de H^+ . Posteriormente, a enzima F_0F_1 -ATPase (Fig.1.1.2.) foi incorporada na membrana lipossomal e por meio do gradiente de prótons, a F_0F_1 -ATPase foi ativada. A enzima utiliza como força motriz o gradiente de prótons fotoinduzido para a síntese de ATP a um rendimento quântico da ordem de 7 % [38], mimetizando a etapa final do processo fotossintético de bactérias. Também foi descrito que a tríade (Fig.1.2.3.) promove o transporte ativo fotoinduzido de Ca^{2+} através de uma membrana lipídica [44].

Fig.1.2.3. Esquema da membrana lipídica do sistema fotossintético artificial. O mecanismo de bombeamento de prótons fotoinduzido provocando a ativação da F_0F_1 -ATPase está esquematizada [38].

1.3. A química supramolecular

“the elaboration of strategies towards properties and functions rather than towards structures”

- J.-M. Lehn –

Na segunda metade do século XX, devido aos avanços da química sintética tradicional, o controle sobre as ligações covalentes já se encontrava bem estabelecido. A química orgânica avançou a ponto de poder reproduzir estruturas complexas, como o da vitamina B₁₂, resultado do brilhante trabalho de Woodward* e mais de uma centena de colaboradores. Em decorrência, novos conceitos voltados para o controle das interações não-covalentes e reconhecimento molecular [46-48] foram introduzidos por Lehn† [48,49], na década de 80. Além da química molecular, encontra-se o campo da química supramolecular [50,51], cujo objetivo é estudar e controlar as interações intermoleculares, de modo a gerar estruturas auto-montadas que possuam uma propriedade ou promovam uma função ou processo específico.

As interações intermoleculares são as bases do reconhecimento molecular (interações altamente específicas), reações, transporte, regulação, etc., processos que ocorrem em sistemas biológicos, tais como:

ligação de um substrato ao sítio receptor de uma enzima, reações enzimáticas, auto-formação de complexos multi-protéicos (estrutura quaternária), associação antígeno-anticorpo, transporte através da membrana, transcrição e tradução do código genético, transdução de sinais intracelulares, penetração de vírus em células, indução de sinais por neurotransmissores, reconhecimento celular e assim por diante. O objetivo da química supramolecular, portanto, é direcionado à construção de máquinas moleculares artificiais e é a base da nanotecnologia molecular.

O desenho de sistemas artificiais capazes de promover uma função ou processo de alta eficiência e seletividade requer a correta manipulação das características termodinâmicas e estereoquímicas das ligações não-covalentes (interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, forças de van de Waals, etc.) dentro de uma arquitetura supramolecular. É uma abordagem mais completa baseada na interação, afinidade e complementariedade entre espécies, uma evolução do conceito “chave e fechadura”, enunciado por Emil Fisher* em 1894, reconhecido como o princípio do reconhecimento molecular.

A química supramolecular pode ser dividida em duas áreas complementares: A) a de supermoléculas, espécies oligomoleculares resultantes da associação de componentes menores (*building blocks*), um receptor e um substrato e B) estruturas supramoleculares, entidades polimoleculares resultantes da associação espontânea de um grande e indefinido número de componentes, com relativa organização molecular e características macroscópicas que dependem de sua natureza (ex. filmes, lamelas, membranas, vesículas, micelas, sólidos, etc.).

* R.B. Woodward, 1917-1979, (Harvard University, Cambridge, MA, USA) recebeu o prêmio Nobel de Química em 1965 devido às notáveis conquistas em síntese orgânica.

† J.-M. Lehn, 1939- (College de France, Strasbourg, France) recebeu prêmio Nobel de química em 1987, juntamente a D.J. Cram, 1919-2001 (University of California, Los Angeles, CA, EUA) e C.J. Pedersen 1904-1989, (DuPont Wilmington, DE, EUA) pela contribuição ao desenvolvimento e utilização de moléculas visando o reconhecimento molecular.

* H.E. Fischer, 1852-1919 (Berlin University, Berlin, Alemanha) recebeu prêmio Nobel em Química em 1902, pelos conhecimentos transmitidos em seu trabalho na síntese de açúcares e purinas.

Uma grande variedade de espécies tem sido empregada para se gerar sítios de reconhecimento e interações não-covalentes. Por exemplo, a habilidade de ciclodextrinas de reconhecer moléculas orgânicas em solução aquosa e éteres coroa de reconhecer cátions de metais alcalinos. Sais de amônio e grupos carboxilato, fenol, amida têm sido usadas para montar estruturas, como catenanos, criptandos, *cages*, rotaxanos, etc., por meio de ligações de hidrogênio. Entretanto, supermoléculas, arquiteturas supramoleculares e máquinas moleculares são atrativas por incorporarem unidades redox e/ou fotoativas em seus componentes. Assim, as estratégias mais promissoras utilizam metais de transição, pois também podem ser exploradas como moldes (*templates*) e sítios de reconhecimento elétron-deficientes ou elétron-suficientes. Além disso, ligantes orgânicos podem se coordenar a metais de transição gerando estruturas auto-montadas das mais variadas geometrias. Pode-se considerar que a química supramolecular é uma generalização da química de coordenação, pois além da exploração das interações metal-ligante, a afinidade entre as espécies da arquitetura supramolecular remete às idéias de coordenação de Alfred Werner[†]. Na concepção da nanotecnologia molecular, os processos de auto-montagem e organização são as únicas estratégias viáveis para a manipulação das entidades no nível molecular e a química de coordenação surge como a ferramenta mais completa e versátil.

[†] A. Werner, 1866-1919 (University of Zurich, Zurich, Suíça) foi laureado com o prêmio Nobel de Química em 1913, pelo reconhecimento de seu trabalho e por ter aberto novos campos de pesquisa, especialmente na química inorgânica.

1.4. Porfirinas e metaloporfirinas

“...this most important class of molecules (porphyrins) that form the basis of what has been called the Pigments of Life”.

- J.-M. Lehn -

Porfirinas[§] e macrociclos análogos[#] [56,57] são onipresentes em sistemas biológicos, onde cumprem funções fundamentais. São exemplos: a clorofila no sistema fotossintético, catalases e peroxidases envolvidas no desproporcionamento de peróxido de hidrogênio, citocromos envolvidos no transporte de elétrons e catálise redutiva, monooxigenases responsáveis pelas oxidações catalíticas, a coenzima cobalamina (vitamina B₁₂) envolvida em reações de metil-transferases, mioglobina e hemoglobina responsáveis pelo armazenamento e transporte de oxigênio molecular, respectivamente. Os estudos de compostos porfirínicos foram iniciados no final do século XIX e provêm, principalmente, da necessidade de compreensão e cura de doenças resultantes de disfunções geradas por derivados porfirínicos naturais, como por exemplo anemias (ferropriva, hemoglobinemia) e porfiria. Dentre os trabalhos pioneiros da química de porfirinas, destacam-se os estudos de Hans Fischer* (e mais de 60 colaboradores), o qual identificou

[§] Porfírina e porfíria tem origem do grego e refere-se a cor púrpura. Associação foi feita devido aos relatos que alguns pacientes portadores de porfíria eliminavam urina dessa cor.

[#] Macrociclos análogos envolvem uma grande gama de compostos, por exemplo clorinas, *meso*-azoporfirinas, porfirinas N-invertidas [52,53], corroles [54], texafirinas [55], porfirazinas, ftalocianinas, etc..

* H. Fischer, 1881-1945, (Technische Hochschule, Munich, Alemanha) recebeu prêmio Nobel de Química em 1930, em reconhecimento aos seus estudos da constituição dos grupos heme e clorofila e especialmente pela síntese do grupo heme.

e, posteriormente, sintetizou a protoporfirina IX em 1926. No entanto, a primeira síntese de um anel porfirínico deve-se a Johann L.W. Thudichum em 1867^[56].

Anéis porfirínicos possuem uma estrutura planar relativamente rígida, e vem sendo bastante explorados como *building blocks*. A exploração de arranjos de anéis porfirínicos como tijolos moleculares utiliza propriedades intrínsecas dessa classe de materiais, tais como a formação de pilhas devido à interação de van der Waals π - π . Por exemplo, Nolte e colaboradores^[58] demonstraram que na ausência de K^+ , ftalocianinas contendo éteres coroa ligados covalentemente na periferia se organizam espontaneamente formando estruturas em hélice que crescem em sentido anti-horário devido às interações π - π , enquanto que a presença de K^+ induz a quebra da estrutura em hélice. Esse tipo de interação π - π também vem sendo explorada para criar arranjos entre macrociclos porfirínicos e fulerenos^[59] e nanotubos de carbono^[60].

A modificação nas posições *meso* do anel porfirínico, introduzindo grupos em posição fora do plano do anel (necessário para minimizar a repulsão estérica) é relativamente fácil, fornecendo uma rota sintética para a construção de estruturas estendidas, além do plano do macrociclo. Por exemplo, Fleischer^[61] e colaboradores mostraram que *meso*-(fenilpiridil)porfirinato zinco(II) pode formar dímeros, trímeros ou mesmo polímeros de coordenação, dependendo do número e posição de substituintes piridínicos. Foi demonstrado que em cristais e soluções concentradas (> 1mM) de (5-piridil-10,15,20-trifenilporfirinato) zinco(II), os resíduos N-piridil da porfirina encontram-se coordenados à posição axial da ZnP (Fig.1.4.1.). Hupp e colaboradores^[62] utilizaram essa estratégia para aperfeiçoar as propriedades catalíticas de Mn(porfirinas) na epoxidação de estireno, através da coordenação de ZnTPP aos resíduos N-piridínicos da *meso-trans*-(bis(4-piridil)bisfenilporfirinato)manganês (III). Os

complexos periféricos de ZnP atuam como ácidos de Lewis removendo densidade eletrônica sobre a MnDPyPP^[62].

Fig.1.4.1. Esquema mostrando a estrutura do polímero de coordenação gerado a partir de ZnMPyTPP obtido em cristais e soluções concentradas.

Outros exemplos exploraram a propriedade dos resíduos periféricos de formarem ligações fracas, gerando cristais os quais possuem canais e cavidades para abrigar moléculas convidadas ou substratos. Por exemplo, Goldberg *et alli*^[63] geraram estruturas cristalinas de *p*-cloro e *p*-bromo TPP. As estruturas de compostos de inclusão são formadas devido às interações fracas halogênio-halogênio e halogênio-hidrogênio β -pirrólico, podendo formar cadeias uni e bidimensionais. Fuhrhop e colaboradores^[64,65] modificaram porfirinas nas posições *meso* com grupos fenila substituídos nas posições *orto*, introduzindo oito derivados de ácidos alquilfosfocolina. Essa porfirina “octopus” forma tanto monocamadas planares quanto fibras micelares de espessura constante de 7 nm^[64].

Goldberg *et alli*^[66,67] verificaram que *meso*-tetra-hidroxifenilporfirina e *meso*-tetra-carboxifenil porfirina formam retículos cristalinos espontaneamente, graças a ligações de hidrogênio formadas entre os grupos OH periféricos.

Estruturas mais interessantes foram geradas explorando as propriedades coordenativas de complexos de metais de transição. Sanders e colaboradores [68-73] prepararam supermoléculas cíclicas ligando 5,15-fenilporfirinas por meio de pontes Pt acetileno, butadiinos ou cadeias superiores. Numa série de trabalhos, os autores utilizaram 4,4'-bipiridina, tris-4-piridiltriazina e *meso*-tetra(4-piridil)porfina como moldes (“*templates*”) (Fig.1.4.2). As supermoléculas cíclicas são geradas em função do template, que ao mesmo tempo, por reconhecimento molecular, levam à reconstituição da estrutura supramolecular [71].

Fig.1.4.2. Algumas estruturas sintetizadas por Sanders e colaboradores em que supermoléculas são concebidas por sínteses “template” e ao mesmo tempo desenhadas para o reconhecimento molecular.

O mesmo método de auto-montagem coordenativa foi empregada por Sauvage e colaboradores [10,74-84] para formar catenanos e rotaxanos utilizando porfirinas terminais. O método se baseia na coordenação de 1,10-

fenantrolina, ou ligantes similares, a fim de posicionar adequadamente o sítio reativo e fechar o anel. Suslick *et alli* [85-87] sintetizaram sólidos análogos a zeólitas (PIZA) a partir de complexos de *meso*-tetracarboxifenilporfina coordenados a clusters de cobalto [86] e zinco [87]. Estes atuam como absorventes eficientes e seletivos (Fig.1.4.3.).

A química coordenativa vem sendo explorada para se gerar fitas de porfirinas. Drain e colaboradores [88-90] sintetizaram porfirinas contendo complexos de $\text{Pt}(\text{Cl})_2$ e $\text{Pd}(\text{Cl})_2$ de modo a formar estruturas lineares e bidimensionais estendidas. Estruturas lineares de porfirinas foram incorporadas numa dupla-camada lipídica. Foi verificado que as fitas de porfirinas transferem elétrons por meio de um mecanismo fotoinduzido através da membrana [89].

Fig.1.4.3. Estruturas cristalinas análogas a zeólitas obtidas pela coordenação de tetracarboximetaloportirinas coordenadas a (A) clusters trinucleares de carboxilato de cobalto (PIZA-1) e (B) clusters de Zn_4O (PIZA-4). Adaptado de Suslick *et alli* [86,87].

Hupp e colaboradores [91-96] utilizaram complexos de tricarbonilrênio (I) para gerar estruturas quadradas também por auto-montagem coordenativa. Interessantemente, esses complexos depositados sobre vidro geram espontaneamente estruturas quadradas, formando cavidades de escala micrométrica [93] (Fig.1.4.4.).

Fig.1.4.4. Imagem obtida por SFM no modo contato intermitente de uma parte do material imobilizado sobre vidro, gerado a partir do complexo de ZnTPyP coordenado a complexos de tricarbonilrênio (I) indicado na figura. Adaptado de Hupp *et alii* [93].

Mansuy e colaboradores [97] empregaram a técnica sol-gel a fim de sintetizar cadeias híbridas orgânica-inorgânica, a partir de *meso*-tetra(pentafluor)fenilporfirina e 3-aminopropiltrietilsilano. O material porfirina-polissiloxano resultante foi empregado para catálise heterogênea de epoxidação de alcenos e hidroxilação de alcanos.

Outra estratégia empregada para gerar materiais poliméricos de porfirinas e macrociclos análogos consiste na eletropolimerização em meio alcalino. Tanto o mecanismo de polimerização como a estrutura do material ainda não são totalmente compreendidos [98-103]. Nesses

materiais, o centro eletroativo da metaloporfirina tem comportamento similar ao dos hidróxidos correspondentes.

1.5. Semioquímica, dispositivos fotônicos, sensoriamento químico e eletrônica molecular

O reconhecimento molecular é o princípio do processamento de informação química. O efeito causado pela interação química entre duas espécies pode resultar em alterações nas propriedades eletrônicas, iônicas, ópticas ou conformacionais das mesmas. A informação armazenada numa espécie química é traduzida num sinal por meio dessa interação. Sistemas vivos utilizam espécies simples, como o H^+ , Ca^{2+} , NO e hormônios para armazenar informações químicas. A transferência de um sinal ocorre por um mecanismo combinado de transporte (a molécula atua como um carregador) e de transdução, em que através da ligação do substrato a um receptor o sinal químico é reconhecido. O armazenamento de informação, processamento e sinalização são características de sistemas vivos em sua mais alta expressão; da tradução da informação genética, comunicação celular e funcionamento do sistema nervoso.

O domínio sobre arquitetura supramolecular, reconhecimento molecular e transformações, confere todos os subsídios necessários para a leitura e armazenamento de informações químicas. Esse é o objetivo principal da computação molecular (Cap. 8).

O reconhecimento molecular, além de estar presente na construção dos dispositivos ou de seus componentes e sua incorporação na arquitetura supramolecular, também desempenha um papel fundamental na resposta a um estímulo externo (fótons, elétrons, íons, moléculas, etc.) e na natureza

da conversão dos sinais gerados (fóton-fóton, fóton-elétron, elétron-elétron, elétron-íon e assim por diante).

A área do conhecimento referente a essa investigação é denominada semioquímica[§], a ciência da geração, processamento, transferência, conversão e detecção de sinais no nível molecular.

A formação de espécies supramoleculares a partir de componentes fotoativos pode provocar perturbações nos níveis eletrônicos dos estados fundamental e excitado, afetando as propriedades redox, transições ópticas e polarizabilidades. Assim, diversos processos fotoquímicos, modulados pela organização dos componentes dentro da arquitetura supramolecular, podem ser explorados como dispositivos fotônicos. Em princípio, um dispositivo fotônico supramolecular requer uma complexa organização de seus componentes no espaço, energia e tempo, de modo a direcionar os sinais gerados, através de transferência de energia ou transferência de elétrons. Vários tipos de dispositivos podem ser imaginados envolvendo a conversão de luz em energia elétrica ou química, efeito antena, óptica não-linear, terapia fotodinâmica, *photoswitching*, etc..

Além dos processos fotoquímicos, os processos eletroquímicos também despertam especial interesse na semioquímica e química supramolecular, especialmente no desenvolvimento de sistemas químicos que operam sobre transferências eletrônicas de maneira similar a componentes eletrônicos convencionais, como diodos, transistores, resistores e interruptores. Nesse sentido, a possibilidade de empregar dispositivos eletrônicos que operam no nível molecular vem sendo explorada. Esse campo define a eletrônica molecular (*moletronics*)^[104], dispositivos que envolvem moléculas

isoladas, associações oligomoleculares ou polimoleculares, tais como SAMs (*self-assembly monolayers*), onde a transferência eletrônica ocorre. Em dispositivos constituídos de moléculas isoladas (*break junctions*)^[41,105-107] o contato elétrico na junção é crítico^[104,108]. Um dos exemplos mais interessantes e ilustrativos descrevem SAMs de materiais eletroativos desenhados para o armazenamento de informação de forma binária, num arranjo denominado “*quantum-dot cellular automata*” (QCA)^[109,110]. Em QCAs, bits são armazenados em sítios redox que atuam como containeres de carga (*quantum dots*). As cargas se movem dentro da célula em resposta a um estímulo externo, mas não através dela. O radical 1,4-dialilbutano (Fig.1.5.1.) é um modelo de armazenador de bits de um QCA, possuindo dois centros redox separados a 7Å pela cadeia de 4 carbonos. Na Fig.1.5.1. é mostrado um exemplo onde duas dessas moléculas configuram uma célula. O estímulo externo (*input*) que causa a mudança de configuração (*switch*) é realizado por uma carga positiva (*driver*) que passa sobre a célula. A resposta do dispositivo (*output*) é dada pelo momento quadrupolar da célula.

A velocidade de *switch* depende do mecanismo que causa a mudança de estado. Mecanismos baseados em movimentos mecânicos como mostrado na Fig.1.1.3 são intrinsecamente lentos (~microsegundos). Movimentos moleculares são também limitados por outras moléculas ou interfaces quando se trata de dispositivos de estado sólido. Outros dispositivos baseados em mecanismos de difusão são limitados pelo comprimento do caminho percorrido pela espécie. Nesse caso, os mecanismos de *switch* mais eficientes utilizarão difusão de H⁺ como transportador de informação, em curtas distâncias (poucos Å). As mudanças de estado redox devem fornecer os mecanismos de *switch* mais eficientes (~picosegundos) em dispositivos de armazenamento de informação como QCAs. No entanto, reações redox em filmes e SAMs

[§] O prefixo *semio* tem origem grega e significa sinal ou marca distintiva.

são estabilizadas por íons e muitas vezes a velocidade de reação pode ser limitada pela difusão iônica.

Fig.1.5.1. Configurações de bits “1” e “0” do QCA baseado em células contendo duas moléculas de 1,4-dialilbutano. Diagrama de dois HOMOs de uma célula composta pelo cátion radical 1,4-dialilbutano e correspondentes superfícies de isopotencial. Adaptado de Lieberman *et alli* ^[110].

Na química supramolecular, uma das mais importantes aplicações reside no desenvolvimento de sensores químicos para análise de um meio, do meio ambiente ou de um organismo, através da determinação da concentração de substâncias de interesse. O resultado da interação entre o mediador e o substrato é traduzido num sinal óptico ou elétrico devido a mudanças nas propriedades físicas ou à reação química. O desenvolvimento de sensores químicos transcende a química molecular e está intimamente ligado às ciências de materiais e à eletroquímica, mais especificamente na modificação de eletrodos com monocamadas ou filmes.

A estratégia que vem se mostrando mais eficiente na preparação de sensores

consiste na imobilização de espécies que atuam como mediadores de reações redox. A catálise de reações redox faz parte de uma ampla e essencial área da qual a química dos metais de transição está inserida. Reações catalíticas abrangem tanto aplicações analíticas em sensores químicos, quanto na eletrossíntese orgânica, armazenamento / conversão de energia, bem como em aplicações biológicas e médicas.

1.6. Reações de transferência eletrônica

“all the possible electron transfer processes are governed by the same principles, at least when these are stated in a general enough way. But as these principles manifest themselves in the different subclasses, the descriptive chemistry can be quite different, and these are the fabric of chemistry”

- H. Taube -

As reações químicas são classificadas em duas categorias: substituição e oxirredução. A primeira pode ser descrita isoladamente, porém para as reações de oxirredução isso não é possível. As reações de oxirredução envolvem transferências de elétrons ^[111], e podem variar desde uma reação simples como uma bastante complexa, normalmente envolvendo rearranjos entre átomos. Deste modo, as reações de transferência eletrônica bimoleculares podem variar de tempos de 10^{-10} até 10^{11} s. Os rearranjos ocorridos num centro ao se alterar o número de elétrons num processo redox são parte essencial da reação de transferência eletrônica e exibem influências dramáticas sobre a velocidade da reação.

No início da década de 1950, Henry Taube* ^[112,113] propôs uma distinção essencial entre reações de transferência de elétrons; aquelas que ocorrem via um mecanismo de esfera externa (*outer-sphere*) em que não ocorre a formação de uma ligação química no complexo ativado, e aquelas que ocorrem via um mecanismo de esfera interna (*inner-sphere*) em que um ligante une o doador e o aceitador, gerando uma espécie binuclear intermediária, a qual desempenha um papel crucial na transferência eletrônica.

A distinção entre essas duas classes de reações possui um significado não restrito em termos de química, mas também em termos de cinética de reação. Por exemplo, a velocidade da reação de oxidação de $\text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}$ por $[(\text{NH}_3)_5\text{CoCl}]^{2+}$ é cerca de 10^8 vezes maior que por $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ^[114]. O íon $\text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}$ é bastante lábil, podendo trocar o ligante H_2O pelo Cl^- , o qual forma uma ponte com o complexo de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$. O grande triunfo de Taube ao utilizar esta reação para demonstrar o mecanismo de esfera interna fundamenta-se no fato que após a transferência eletrônica, o complexo de cobalto(II) torna-se lábil e o de cromo (III) inerte. Assim, obtém-se $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ como produtos da reação. Por outro lado, o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ reage apenas pelo mecanismo de esfera externa.

O modelo mais “simples” de transferência eletrônica de esfera interna é o complexo binuclear de valência mista mostrado na Fig.1.6.1.(A), que consiste no primeiro exemplo deste tipo de complexo, divulgado por Creutz e Taube ^[115] em 1969. A transferência eletrônica entre os sítios metálicos resulta numa banda de absorção na região do infravermelho. Esse tipo de banda

de intervalência é responsável pela cor intensa no sólido do Azul da Prússia. Um ano após a divulgação do complexo de Creutz-Taube, Cowan e Kaufman ^[116] publicaram outra classe de complexos de valência mista, baseada em biferrocenos (Fig.1.6.1.(B)).

Fig.1.6.1. (A) Complexo binuclear de Creutz-Taube. (B) Complexo de valência mista, cátion biferroceno.

Quando a transferência eletrônica ocorre através de um ligante ponte (Fig.1.6.1.) o mecanismo envolvido pode ser por tunelamento ressonante (*superexchange*) ou *hopping*. No primeiro caso, o elétron tunela através da barreira que separa os dois centros metálicos. Em casos extremos, em que não há processos de espalhamento, a transferência eletrônica se torna balística. No caso de *hopping*, um orbital de baixa energia do ligante ponte é preenchido com um elétron do redutor ou com uma vacância do oxidante, e a carga realmente reside ou se difunde pela ponte. Por exemplo, no complexo binuclear de Cr^{II} e Co^{III} separados pelo ligante fumarato, a transferência eletrônica entre os dois centros metálicos ocorre pela redução por $1e^-$ do fumarato, seguida da redução do oxidante pela espécie radicalar. Como a ligação entre os metais de transição ao ligante ponte são essencialmente σ e a ponte constituída de um anel N-heterocíclico possui caráter π , cria-se uma barreira e o mecanismo de *hopping* é favorecido. Ao se substituir o metal oxidante nesse complexo de Co^{III} por Cr^{III} , a constante cinética não é alterada significativamente, pois o que limita a velocidade da reação é o próprio mecanismo de *hopping*. No caso de complexos polipiridínicos de rutênio, os orbitais de simetria t_{2g} do metal se recobrem aos orbitais π^* do ligante. A alta

* H. Taube, 1915- (Stanford University, Stanford, CA, EUA) recebeu o prêmio Nobel de Química em 1983 pelos seus trabalhos sobre mecanismos de reações de transferência eletrônica, especialmente em complexos metálicos.

comunicação eletrônica nesses complexos favorece o tunelamento ressonante.

A interpretação quantitativa das reações de transferência eletrônica foi possível com a introdução das teorias semiclássicas de Marcus* [117-127], para reações de esfera externa, e de Hush [128-130] para compostos de valência mista. O aspecto mais importante nas reações de transferência eletrônica é a dependência entre a cinética e a força motriz da reação ($-\Delta G^0$). De acordo com a teoria de Marcus, a velocidade de uma reação de transferência eletrônica, de um doador (**D**) para um aceitador (**A**), imobilizados a uma distância e orientação fixas é função exponencial da força motriz ($-\Delta G^0$) e do parâmetro de reorganização nuclear (λ) (Eq. 1.6.I).

$$k_{ET} = \kappa Z \exp \left\{ -\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right\} \quad (\text{Eq. 1.6.I.}),$$

onde k_B é a constante de Boltzman e T a temperatura.

O parâmetro κ refere-se à probabilidade de ocorrência da transferência eletrônica e é proporcional ao quadrado da integral de acoplamento eletrônico (H_{AB}) entre **D** e **A**. Na maioria das reações intermoleculares, mesmo onde **D** e **A** estão em contato por interações de van der Waals, o acoplamento eletrônico (H_{AB}) é suficientemente forte e a reação de transferência eletrônica torna-se adiabática ($\kappa = 1$). Nessa situação, a velocidade da transferência eletrônica é limitada somente por $-\Delta G^0$ e λ . Z corresponde a frequência de colisões numa reação intermolecular e a frequência vibracional numa reação intramolecular. Esse parâmetro é importante para reações não-adiabáticas, onde a interação entre **D** e **A** é fraca e o sistema

necessita alcançar o estado de transição diversas vezes para que ocorra a transferência de elétrons.

A força motriz da reação ($-\Delta G^0$) corresponde a diferença entre os potenciais formais de redução das espécies **D** e **A**, como descrito pela Eq. 1.6.II.

$$-\Delta G^0 = nF(E_D^0 - E_A^0) \quad (\text{Eq. 1.6.II.}),$$

onde F é a constante de Faraday. Na maioria dos casos $n = 1$.

O parâmetro reorganizacional (λ) reflete as mudanças na estrutura e na esfera de solvatação resultantes da transferência do doador para o aceitador. A ponderação entre a reorganização nuclear e a força motriz determina tanto a configuração do estado de transição quanto a contribuição da barreira energética ($\Delta G^\ddagger$) associada ao processo de transferência eletrônica. A Fig.1.6.2. ilustra um processo de transferência eletrônica. **D** e **A** estão representados por poços de potencial e para que ocorra a transferência térmica de um elétron, o sistema deve ultrapassar a barreira energética $\Delta G^\ddagger$.

Fig.1.6.2. Curvas de poços potenciais ilustrando um processo de transferência eletrônica de ativação térmica.

* R.A. Marcus, 1923- (Caltech, Pasadena, CA, EUA) recebeu prêmio Nobel de Química em 1992 pela sua contribuição na teoria de transferência eletrônica.

O valor de λ numa reação entre **D** e **A** corresponde à média das energias reorganizacionais (λ_{11} e λ_{22}) da reações de auto-troca (*self-exchange*) de **D** e **A**, os quais possuem uma componente de esfera interna e uma de esfera externa. A componente de esfera interna (λ_i) corresponde a mudanças nos comprimentos de ligação e distribuição eletrônica no processo de transferência eletrônica. As mudanças no comprimento de ligação estão relacionados com a ocupação dos orbitais $d\pi$ do metal de transição. Os orbitais de simetria t_{2g} são essencialmente não-ligantes^[131,132] e alterações redox na distribuição eletrônica nesses orbitais causam alterações mínimas nos comprimentos de ligação. Por outro lado, em reações redox que causam alterações nos orbitais e_g , são esperados grandes variações nos comprimentos de ligação, principalmente quando não há elétrons nos orbitais e_g^* no aceitador.

Tabela - 1.6.1. Constantes cinéticas de auto-troca de alguns pares redox mais significativos.

Par redox	Configuração eletrônica	$k / M^l s^{-1}$
$[Fe(bipy)_3]^{3+/2+}$	t_{2g}^5 / t_{2g}^6	$3,6 \times 10^6$
$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$	t_{2g}^5 / t_{2g}^6	$2,26 \times 10^{-2}$
$[Fe(C_5H_5)_2]^{+/0}$	t_{2g}^5 / t_{2g}^6	$5,7 \times 10^6$
$[Co(NH_3)_6]^{3+/2+}$	$t_{2g}^6 / t_{2g}^5 e_g^2$	10^{-6}
$[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$	t_{2g}^5 / t_{2g}^6	4×10^3
$[Ru(bipy)_3]^{3+/2+}$	t_{2g}^5 / t_{2g}^6	$> 10^7$
$[Ru(phen)_3]^{3+/2+}$	t_{2g}^5 / t_{2g}^6	$> 10^7$

Adaptado das refs. ^[111,133,134].

Reações redox envolvendo adição de elétrons em orbitais antiligantes e_g^* , incluindo as configurações d^6/d^7 (Co^{III}/Co^{II}), d^7/d^8 (Ni^{III}/Ni^{II}), d^8/d^9 (Cu^{III}/Cu^{II}) e d^9/d^{10} (Cu^{II}/Cu^I), apresentam altos parâmetros reorganizacionais de esfera interna devido ao efeito Jahn-Teller, resultando em constantes cinéticas de auto-troca menores. Em casos extremos, como no caso de Cu^I (tetraédrico) para Cu^{II} (octaedro distorcido), a geometria muda completamente com a transferência eletrônica. Logicamente, as energias reorganizacionais (λ_i) dessas reações são muito grandes e refletem nas constantes de auto-troca descritas na Tabela 1.6.1.

Outro importante efeito no parâmetro λ_i é desempenhado por ligantes π aceitadores, tais como, bipy, phen e CO, que possuem orbitais π^* de energia relativamente baixa. Nesses casos, o elétron adicional está deslocalizado sobre o ligante. Essa deslocalização estabiliza o sistema e reduz a variação nos comprimentos de ligação. Por exemplo, na Tabela 1.6.1, ao se comparar as constante de auto-troca de complexos de rutênio $RuL_6^{2+/3+}$, em que $L = NH_3$ vs $L = phen$, verifica-se uma variação da ordem de 10^4 .

O termo de reorganização de esfera externa (λ_o) é a energia livre das moléculas de solvente que rodeiam os reagentes numa reação de transferência eletrônica em solução. Essencialmente, dois fatores contribuem para λ_o : a orientação do momento dipolar permanente das moléculas de solvente e a polarização das nuvens eletrônicas das moléculas de solvente que induzem momentos de dipolo temporários. No primeiro caso, a orientação de dipolo ocorrem numa escala de tempo da ordem de 10^{-11} a 10^{-13} s. A polarização ocorre em tempos menores, desde que corresponda a rearranjos da nuvem eletrônica ao redor do núcleo.

Na realidade, em complexos inorgânicos, o parâmetro λ_i é dominante. Somente em casos de pares redox t_{2g}^5 / t_{2g}^6

com ligantes π aceitadores (bipy, phen) ou processos redox em sistemas aromáticos deslocalizados, o valor de λ_i será muito pequeno e a velocidade de reação poderá ser controlada pelo parâmetro de esfera externa.

A barreira cinética $\Delta G^\ddagger$ leva em conta a energia reorganizacional do sistema. A expressão derivada por Marcus relaciona essa barreira de energia com a força motriz ΔG^0 . Com essa relação, Marcus fez a sua mais famosa previsão, de que para $-\Delta G^0 > \lambda$, $\Delta G^\ddagger$ fica maior quanto mais exergônica for a reação, correspondendo a região invertida de Marcus. A outra região correspondente a $-\Delta G^0 < \lambda$ foi denominada de região “normal”.

O mesmo formalismo utilizado para a interpretação das reações bimoleculares é empregado para o tratamento de transferência eletrônicas em eletrodos [119,125,126]. A constante de velocidade de uma reação eletroquímica depende dos mesmos fatores da Eq. 1.6.I, a menos da substituição do termo ΔG^0 por $e\eta$, onde e é a carga transferida entre o íon e o eletrodo metálico e η é o sobrepotencial de ativação, denominado pela diferença entre os o nível de Fermi do metal e do potencial químico da solução eletrolítica. Devido ao contínuo de estados eletrônicos do metal, o efeito da região “invertida” é ausente em reações com eletrodos e a equação cinética é válida apenas para $|e\eta| < \lambda$.

Reações de transferência de elétrons são fundamentais e essenciais em processos biológicos (seção 1.2.). Citocromos são proteínas contendo ferro-protoporfirina IX (heme) que têm a função de transportadores de elétrons. O aspecto notável desses sistemas é que a transferência eletrônica ocorre a altas taxas de velocidade mesmo quando **D** e **A** estão separados a longas distâncias, fator que é dependente do acoplamento eletrônico (H_{AB}).

Citocromos *c* apresentam constante de auto-troca de até $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, mesma ordem de grandeza de ferroporfirinas [135]. A cadeia de

polipeptídeos tem papel fundamental na mediação da transferência eletrônica. No entanto, o envoltório protéico não se comporta como um meio homogêneo. A mediação ocorre via ligações covalentes da cadeia de amino-ácidos, ligações de hidrogênio e contatos através do espaço. Onuchic *et alli* [136,137] desenvolveram um modelo geral denominado “*tunneling pathway*” (TP) em que para cada tipo dessas interações é associado um termo de decaimento no acoplamento eletrônico H_{AB} . O decaimento total é dado pelo produto das componentes individuais. A capacidade de uma proteína em mediar o acoplamento eletrônico é intrinsecamente ligada à sua estrutura secundária. Estruturas β -sheets tendem a ser mais eficientes em mediar acoplamentos a longas distâncias que α -helices [138].

Gray e colaboradores [138-144], por meio da modificação química em citocromos *c* selvagens e mutantes com complexos de rutênio em resíduos HisX (His = histidina) determinaram as constantes cinéticas de transferência eletrônica entre os centros metálicos. A coordenação do complexo de rutênio a um sítio imidazolinico específico garante tanto a distância de separação entre **D** e **A** quanto a força motriz da reação. Foi verificado que as constantes cinéticas não corroboram a simples dependência exponencial da distância de separação entre os centros metálicos, mas sim à natureza descontínua do meio que os separa.

Reações de transferência eletrônica muitas vezes ocorrem impulsionadas pela absorção de radiação eletromagnética. A absorção de luz por um cromóforo resulta na rápida formação do estado excitado de mais baixa energia (que é gerado a partir do LUMO), o qual possui a mesma multiplicidade de spin que estado fundamental, desde que a transição seja permitida. Caso o tempo de vida da espécie excitada seja longo o suficiente ($\sim 10^{-9}$ s), pode ocorrer a reação de transferência eletrônica fotoinduzida. A espécie excitada é

ao mesmo tempo melhor oxidante e redutor que a respectiva espécie no estado fundamental. O poder oxidante e redutor são intensificados por um fator correspondente a energia de absorção (E_{00}) entre os níveis fundamental (HOMO) e excitado (LUMO), como descritos nas Eqs. 1.6.III. e 1.6.IV.. Isso pode ser facilmente previsto, considerando que a espécie excitada possui um elétron com caráter redutor por estar em um nível eletrônico de alta energia, e a vacância gerada no HOMO possui um caráter altamente oxidante.

$$E_{S^*/S^-} = E_{s/s^-} + E_{00} \quad (\text{Eq. 1.6.III.})$$

$$E_{S^+/S^*} = E_{s^+/s} - E_{00} \quad (\text{Eq. 1.6.IV.})$$

O sistema constituído por uma tríade (Fig.1.2.3.) descrito por Gust, Moore & Moore [45] possui uma porção aceitadora (A) de uma quinona e uma porção doadora (D) de um carotenóide, covalentemente ligados a um cromóforo (porfirina). A excitação, com radiação na região de absorção do anel porfirínico ($E_{00} = 1,97 \text{ eV}$), leva à formação da espécie C-P*-Q (Fig.1.6.3). Acima do estado fundamental, encontra-se o estado correspondente à espécie C-P⁺-Q⁻ gerada pela transferência eletrônica fotoinduzida da porfirina para a quinona. A constante cinética dessa etapa é da ordem de 10^9 s^{-1} e o rendimento quântico é próximo do unitário. Competindo com a recombinação das cargas (Fig.1.6.3(3)) está o processo de doação do elétron do carotenóide, que é mais facilmente oxidável ($\sim 0,30 \text{ V}$) que a porfirina (Fig.1.6.3(4)), o qual possui constante cinética da ordem de 10^{11} s^{-1} . O composto zwitteriônico final C⁺-P-Q⁻ é gerado com rendimento quântico de 0,13 e possui um tempo de vida de 420 ns. Na tríade, as duas etapas de separação de carga e de formação da espécie zwitteriônica final apresentam rendimentos quânticos consideráveis, graças às velocidades de transferência eletrônica que são maiores que os decaimentos concorrentes. Além disso, a espécie C⁺-P-Q⁻ pode decair diretamente à espécie de partida,

por meio da transferência eletrônica entre o radical ânion quinona e o radical cátion carotenóide. No entanto, esse caminho é bastante lento, devido às porções D e A encontrarem-se a grandes distâncias, apesar da alta força motriz e comunicação eletrônica (*superexchange*) entre elas.

Fig.1.6.3. Diagrama de energia mostrando as diversas vias de desativação para o sistema C-P-Q.

Esse mesmo princípio incentivou à síntese de supermoléculas maiores, as quais proporcionam maiores tempos de vida ($\sim \mu\text{s}$) no estado de separação de carga fotoinduzida, tais como tétrades [145,146], pentades [43] e hexades [42]. Supermoléculas contendo vários cromóforos proporcionam também maior aproveitamento da luz no espectro visível [42].

Recentemente, tem se intensificado o interesse em sistemas nanométricos [104], guiados principalmente pela exploração de unidades moleculares como componentes análogos da eletrônica. Processos de transferência de carga em tais sistemas correspondem às fronteiras tanto na ciência básica como nas diversas aplicações (seção 1.5). Interesses atuais estão voltados a utilização de moléculas isoladas e grupos como conectores em circuitos. As medidas experimentais incluem cinética de transferência eletrônica, espectroscopia e medidas de condutância, dependendo da

natureza do sistema estudado. Ratner ^[147-150] desenvolveu uma classificação de tais sistemas em que um doador (**D**) e um aceitador (**A**) estão separados por uma ponte (*bridge*). Esse modelo serve para uma grande gama de sistemas, tais como: molécula-*ponte*-molécula, molécula-*ponte*-eletrodo, eletrodo-*ponte*-eletrodo (*break junctions*), nanopartícula-*ponte*-molécula, nanopartícula-*ponte*-eletrodo, tip de STM-*ponte*-eletrodo. A ponte pode ser um fio molecular ou um

espaçador, constituído por uma molécula ou nanopartícula. Em princípio, o mesmo formalismo de Marcus é utilizado para descrever tais sistemas. Entretanto, novos fatores, agora não desprezíveis, dão suporte a uma revisão dos modelos, por exemplo a dependência do acoplamento eletrônico com a distância e flutuações na molécula ponte, processos paralelos de tunelamento e *hopping* e a barreira energética nas junções.

Capítulo 2

2. Objetivos

O objetivo do presente trabalho consistiu no estudo de processos em filmes baseados em porfirinas supramoleculares. A estratégia de imobilização sobre eletrodos propicia a transdução dos sinais químicos pelos filmes de porfirinas supramoleculares no nível molecular em sinais elétricos. Deste modo, o projeto insere-se na semioquímica, a química da sinalização molecular e visa o desenvolvimento de dispositivos de aplicação analítica (como sensores amperométricos), na conversão de energia (células fotoeletroquímicas) e na eletrônica molecular (portais lógicos). O trabalho visou sobretudo a exploração de filmes de porfirinas, metaloporfirinas e porfirazinas supramoleculares contendo complexos

polipiridínicos de rutênio e clusters trinucleares de acetato de rutênio, coordenados à posição N-piridil do anel porfirínico. Técnicas de microscopia de varredura por sonda, voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia eletrônica, espectroeletroquímica UV-vis, voltametria RDE e RRDE, experimentos de amperometria/FIA e fotoeletroquímica foram empregadas visando a caracterização das propriedades morfológicas e correlacionar os efeitos dessas características sobre as propriedades condutoras e mecanismos de transporte de elétrons, eletroquímicas, fotoeletroquímicas e atividade eletrocatalíticas desses nanomateriais.

Capítulo 3

3. Materiais e Métodos

3.1. Aparelhagens e procedimentos

As medidas de SPM foram obtidas em equipamento PicoSPM I da Molecular Imaging instrument, nos modos SFM de contato, contato intermitente e STM ou Nanoscope da Digital Instruments nos modos SFM de contato e contato intermitente (Tapping mode®). Nas medidas de SFM de contato foram utilizados tips de Si_3N_4 e Si (*high aspect*). Nas medidas de contato intermitente AC (MAC mode®) foram empregados MAClever Type I ($k = 2,8 \text{ N/m}$, $f \sim 60 \text{ kHz}$) e nas medidas de STM, pontas de $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}$ ($d = 0.25 \text{ mm}$). As medidas de SFM de não-contato foram realizadas em equipamento Topometrix Discover e foram obtidas por Carlos A. R. Costa do laboratório do Prof. Fernando Galembeck (IM²C / IQM-Unicamp). As medidas de STM foram obtidas em célula líquida, do contrário será detalhado.

Os experimentos de voltametria cíclica, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizados num potenciostato/ galvanostato Ecochemie AUTOLAB modelo PGSTAT30 e software versão 4.9 ou EG&G Princeton Applied Research modelo 283 e gerador/detector de frequência Par/ EG&G mod. 1025 e software versão 4.30. As medidas foram conduzidas utilizando célula convencional de três eletrodos. Um fio de platina helicoidal foi utilizado como contra-eletródo e o eletródo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}|\text{KCl } 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($E^0 = 0,222 \text{ vs EPH}$) foi montado dentro de um capilar tipo Luggin para medidas em soluções aquosas e

$\text{Ag}/\text{Ag}^+|\text{AgNO}_3 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em CH_3CN ($E^0 = 0,503 \text{ V vs SHE}$) para medidas em meio orgânico. As soluções eletrolíticas utilizadas foram KNO_3 (ou NaNO_3) $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ para meio aquoso e $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{ClO}_4 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ para meio orgânico (CH_3CN ou DMF). Nas medidas em meio aquoso, o pH foi controlado utilizando tampão e o valor medido com pHmetro de eletródo de vidro.

Nas medidas de EIS, um quarto eletródo de esfera de vidro ligado em paralelo ao eletródo de referência através de um capacitor de $10 \mu\text{F}$ foi incorporado à célula eletroquímica de modo a minimizar interferências na região de alta frequência. Em todos os experimentos a faixa de frequência aplicada foi de $0,1 \text{ Hz}$ à 100 kHz , com amplitude de 5 mV no modo *single sine*. Antes de cada medida foi aplicado o potencial DC referente à medida por 3 min. e a corrente foi monitorada para garantir a condição de estado estacionário.

Os experimentos de RDE e RRDE foram efetuados em sistema Par/ EG&G mod. 636. Eletrodos de anel-disco rotatório da Pine Instrument Co., modelos AFMT 28T GC/Pt, 29T GC/GC e 28T Au/Pt, foram utilizados nos experimentos. A eficiência de coleta (25 %) e as áreas eletroativas foram determinadas utilizando uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ de $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$.

Espectros UV-Vis foram registrados nos modos de transmissão e reflexão num espectrofotômetro Hewlett Packard mod. 8453 na região de 190 a 1100 nm , ou num

espectrofotômetro Guided Wave mod. 260 na região de 350 a 1700 nm.

Os experimentos de espectroeletroquímica UV-Vis foram realizados empregando-se um potenciostato Par/ EG&G mod 173 acoplado ao espectrofotômetro HP 8453 e uma célula eletroquímica de três eletrodos montados numa cubeta de duas faces polidas e caminho óptico de 1 cm. Nesse caso, foram empregados eletrodos de ITO (Delta Technologies, Limited, $5-15 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) modificados como eletrodo de trabalho. Outra alternativa utilizada foi conduzir os experimentos utilizando eletrodos de disco convencionais e célula eletroquímica de fundo de quartzo polido. Bipotenciostato Par/ EG&G mod. 366 conectado ao espectrofotômetro Guided Wave mod. 260 foi empregado nesse arranjo. Antes de cada medida, o potencial referente à medida foi aplicado por pelo menos 30 s para garantir a condição de equilíbrio eletroquímico.

Os experimentos de fotoeletroquímica foram conduzidos utilizando fonte de luz monocromática da Oriel Spectral Luminator e fonte de luz branca da Applied Photophysics munido de lâmpada de xenônio de 150 W, dispostos em posições fixas em bancada óptica de modo que a intensidade alcançada à amostra é de 1 a $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ e $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente. As medidas de fotocorrente e fotovoltagem foram obtidas com um multímetro ou com um potenciostato, sendo registrado por cronoamperometria. As amostras foram iluminadas pelo lado do substrato de vidro e nenhuma correção, levando em conta efeitos de reflexão, espalhamento, etc., que levam a perdas de transmissão foi feita. As intensidades da luz mono- e policromáticas na posição da amostra foram medidas com equipamento da Newport Optical Power Meter mod. 1830-C.

3.2. Reagentes e solventes

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico, sem tratamentos prévios. Soluções aquosas foram preparadas com água desionizada em sistema da Millipore[®] Milli-Q system ($R > 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). CH_3CN empregada em soluções eletrolíticas foi de grau HPLC e foi estocada em peneira molecular. Dimetilformamida (DMF) foi destilado na presença de $\text{MgSO}_{4(\text{anidro})}$ e sob vácuo^[151] antes do uso.

3.3. Sínteses das porfirinas supramoleculares

As porfirinas supramoleculares empregadas para a preparação dos filmes foram cedidas por colegas ou resintetizadas, utilizando-se mesma metodologia já descrita na literatura^[152-156]. No caso das porfirinas polinucleares inéditas, suas sínteses e caracterizações em solução foram omitidas, pois as discussões transpõem o escopo desta tese. O leitor pode encontrar suporte nos artigos publicados^[157,158]. $[\text{H}_2\text{TTPS}]^{4-}$ e $[\text{CuTSPc}]^{4-}$ (Aldrich) foram utilizadas sem tratamento prévio. As $[\text{MTPPS}]^{4(3)-}$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+} \text{ e } \text{Co}^{3+}$) foram preparadas pela coordenação da porfirina base-livre com os correspondentes sais de metais de transição em metanol ou DMF^[159,160].

3.4. Modificação dos eletrodos

Os filmes de porfirinas foram imobilizados sobre eletrodos de disco (GC, Au ou Pt) ou sobre eletrodos de vidro condutor, ITO (Delta Technologies, Limited, $5-15 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) ou $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}^-$ (Pilkington TEC GlassTM, $15 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$). Filmes a partir de

CoTRP, M^{III}TRPz e MTCP's foram gerados pelo método de auto-montagem eletrostática (ELSA) [161-164]. O método consiste em imergir o eletrodo em (ou espalhar sobre o eletrodo) uma solução metanólica 1×10^{-4} mol.dm⁻³ da porfírina supramolecular catiônica. Após deixar secar ao ar (somente no primeiro ciclo), a superfície é mergulhada na solução aquosa 1×10^{-4} mol.dm⁻³ da porfírina tetra-sulfonada. Em seguida a superfície é lavada com água desionizada para remover excessos. O procedimento é repetido diversas vezes até obter o filme de espessura desejada. O esquema desse procedimento é mostrado na Fig.3.4.1.. Após esse procedimento, os eletrodos modificados estão prontos para serem utilizados nos experimentos.

Fig.3.4.1. Esquema do procedimento de montagem (ELSA) do filme de uma tetracuster porfírina ($M[TCP]^{5+}$) catiônica e uma porfírina tetrassulfonada aniônica ($M'[TPPS]^{4-}$).

Os filmes derivados de M^{III}TRPz foram preparados com a mesma metodologia descrita acima, utilizando $[CuTSPc]^{4-}$ como contra-íon. Porém, nesse caso, os tempos de imersão do eletrodo na solução da M^{III}TRPz e $[CuTSPc]^{4-}$ foram de pelo menos 1,5 min. No caso de filmes de $[MnTRAq]^{9+}$ contendo $[Fe(CN)_6]^{4-}$ como contra-íon, o filme pré-formado de $[MnTRAq](PF_6)_9$ foi imerso numa solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ por 5 min e em seguida lavado com água desionizada.

Os filmes baseados na porfírina $[H_2(4-TPyP)\{Ru(5-Clphen)_2Cl\}_4]^{4+}$, ou simplesmente ETRP, foram preparados por três técnicas diferentes. (1) Eletropolimerização direta a partir de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ da ETRP em

DMF ($[(C_2H_5)_4N]ClO_4$ $0,1$ mol.dm⁻³). O substrato (eletrodo de trabalho) foi submetido a 100 ciclos de varredura de potencial entre 0,0 até $-1,3$ V, de modo a reduzir os ligantes periféricos 5-Clphen e gerar a espécie radicalar reativa responsável pela formação da ligação C-C e conectar as moléculas da ETRP [165]. O esquema de redução do ligante 5-Clphen e consecutiva formação de um dímero de ETRP é mostrado na Fig.3.4.2.. A ETRP possui 8 pontos de polimerização. (2) Os substratos foram modificados previamente com um filme molecular obtido por meio da transferência de um volume conhecido de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ de ETRP em metanol (*drop-cast*) e deixado secar ao ar. Em seguida, o eletrodo modificado foi transferido para uma célula eletroquímica, contendo $0,1$ mol.dm⁻³ de $[(C_2H_5)_4N]ClO_4$ em CH_3CN . Foi aplicada uma única varredura de potencial entre 0,0 a $-1,3$ V. (3) Os eletrodos foram modificados apenas pela transferência de um volume conhecido de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ de ETRP em metanol e deixados secar ao ar.

Fig.3.4.2. Esquema da redução de um dos ligantes periféricos da ETRP 5-Clphen e consecutiva formação da espécie dimérica. A ETRP possui 8 pontos de polimerização. $L = [\{Ru(5-Clphen)_2Cl\}_3TPyP]^{3+}$.

3.5. Montagem da célula fotoeletroquímica

O filme de TiO_2 nanoporoso foi depositado sobre eletrodos de $\text{SnO}_2:\text{F}^-$ utilizando um método similar ao descrito na literatura [26]. Em um almofariz, 6 g de TiO_2 (P25 Degussa $d \sim 20$ nm) foi adicionado a 2 mL de água e 0,2 mL de acetilacetona e triturado com um pistilo por c.a. 40 min. Por fim, mais 8,0 mL de água e 1,0 mL de Triton X-100 foram adicionados e a mistura foi triturada por mais 10 min. Vidros condutores de $\text{SnO}_2:\text{F}^-$, previamente limpos, foram recobertos com a suspensão resultante, sendo esta espalhada com ajuda de um bastão de vidro. A área recoberta foi delimitada por fita adesiva plástica. A espessura do filme (~ 8 μm) é determinada pela espessura da fita adesiva. Os eletrodos foram deixados secar ao ar e depois calcinados a 450°C por 30 min.

As modificações desses eletrodos com ETRP foram feitas de duas maneiras distintas. A primeira consiste em imergir o eletrodo em solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol. dm^{-3} da ETRP em metanol por 24 h. Após esse tempo em que os filmes adquiriram coloração alaranjada bastante intensa, os filmes foram lavados com etanol e foram secos num dessecador com CaCl_2 sob vácuo por 4 h. Essa estratégia teve por objetivo depositar a porfirina sob a forma molecular (monomérica). O segundo método consistiu em submeter o eletrodo de TiO_2 a 100 ciclos

de varredura de potencial entre 0,0 e $-1,3$ V numa solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol. dm^{-3} da ETRP em DMF. Em potenciais inferiores a $-0,5$ V, o TiO_2 passa a conduzir e a redução do ligante 5-Clphen ocorre sobre a superfície das nanopartículas. Desse modo, a superfície do TiO_2 nanoporoso foi modificada com filme polimerizado (1) da ETRP.

A montagem da célula foi feita com a transferência de aproximadamente 1 mL de solução eletrolítica ($0,5$ mol. dm^{-3} de *terc*-butilpiridina, $0,6$ mol. dm^{-3} de $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$, $0,1$ mol. dm^{-3} de LiI e $0,1$ mol. dm^{-3} de I_2 em metoxipropionitrila) sobre eletrodo de ETRP/ TiO_2 / $\text{SnO}_2:\text{F}^-$. Um contra-eletoodo platinizado, obtido a partir da calcinação a 400°C por 20 min. de uma solução de H_2PtCl_6 em isopropanol sobre $\text{SnO}_2:\text{F}^-$, foi utilizado para fechar o sistema. Um filme de PVC foi colocado entre os dois eletrodos para evitar curto-circuito e fazer a vedação. Os dois eletrodos foram mantidos presos por grampos. Um esquema da célula fotoeletroquímica é mostrado na Fig.3.5.1..

Fig.3.5.1. Esquema da montagem da célula fotoeletroquímica baseada em filmes de ETRP como sensibilizador.

Capítulo 4

4. Microscopia SPM - Topografia dos filmes de porfirinas supramoleculares

4.1. Instrumentos e técnicas

O desenvolvimento das técnicas microscópicas sempre esteve ao lado dos grandes avanços da ciência. Analogamente ao grande avanço na biologia proporcionado pelo surgimento do microscópio óptico, atualmente o avanço da nanotecnologia está intrinsecamente ligado às técnicas de microscopia eletrônica e SPM.

Com o advento da microscopia eletrônica, várias técnicas surgiram, principalmente para análise de superfícies, como a espectroscopia de elétrons Auger, EDS, EDX etc.. No entanto, o microscópio eletrônico de varredura requer amostras com alta rugosidade ou contraste de massa e não atinge resolução no nível atômico. Rohrer e Binnig* [166] introduziram a microscopia SPM no campo da caracterização de superfícies em 1982 com a construção do primeiro microscópio de tunelamento de elétrons (STM). Desde então, a aplicação desses novos aparatos foi iniciada de imediato e vem se difundindo rapidamente.

* G. Binnig, 1947- e H. Rohrer, 1933- (IBM Zurich Research Laboratory, Rüschlikon, Suíça) receberam o prêmio Nobel de Física em 1986 em função da construção do primeiro microscópio de tunelamento de elétrons. A outra metade do prêmio de 1986 foi destinada a E. Ruska, 1906-1988 (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Alemanha) devido às suas contribuições aos fundamentos da óptica eletrônica e desenho do primeiro microscópio eletrônico.

No experimento de STM [167,168], uma sonda (metal afiado) é colocada muito próxima da superfície da amostra. A uma distância de poucos angstroms, as funções de onda da sonda recobrem as da amostra. A corrente de tunelamento é descrita pelo modelo quântico e pode ser aproximada para o sistema de tunelamento unidimensional descrito na Fig.4.1.1.. Uma diferença de potencial entre a ponta e a superfície é requerida para que exista uma diferença entre os níveis de Fermi dos metais e para que haja uma probabilidade finita de tunelamento de elétrons.

Fig.4.1.1. Esquema de tunelamento entre duas superfícies metálicas. As funções de onda da amostra tem uma probabilidade finita de recobrimento com as funções da sonda a uma distância de 10 Å. A barreira energética é a média entre as funções trabalho ϕ_{sonda} e ϕ_{amostra} . Quando um potencial negativo é aplicado na sonda em relação à amostra, elétrons da sonda podem tunelar para estados não-ocupados da amostra.

A modalidade é operada em campo próximo, onde a distância entre a sonda e a amostra é ($\sim \text{\AA}$) menor que o comprimento de onda (λ) do elétron. Nesse caso, não há difração e a técnica pode chegar a resolução atômica. Entretanto, a técnica é limitada a amostras metálicas ou semicondutoras.

Através da varredura da sonda em relação à superfície num plano 2D a imagem topográfica é gerada. A imagem de STM é na realidade uma combinação entre as características topográficas e eletrônicas da amostra. A determinação das contribuições eletrônica versus topográfica é difícil e a partir do entendimento mais aprofundado do sistema pode-se extrair informações sobre a estrutura eletrônica. Essa define o campo da espectroscopia de tunelamento de elétrons (STS) [105,169-171].

As técnicas de SFM permitem examinar estruturas (a princípio) de qualquer amostra. Dentre as técnicas de SFM estão as de AFM nos modos contato, não-contato, contato intermitente (Tapping mode[®], MAC mode[®]), força modulada, força pulsada, condutivo, força magnética (MFM), força elétrica (EFM), óptica de campo próximo (NSOM), nanoindentação, etc..

A interação entre a sonda e a amostra nas modalidades de AFM pode ser descrita por interações de van der Waals. A curva da Fig.4.1.2. mostra as naturezas das interações em função da distância de separação tip-amostra. No modo contato, a ponta da sonda aproxima-se da amostra até atingir o regime repulsivo (Fig.4.1.2.). Nessa modalidade pode ocorrer modificação da superfície da amostra pela sonda. Para se obter imagens de amostras frágeis e delicadas, as técnicas de não-contato e contato intermitente são mais apropriadas.

No modo não-contato, o conjunto sonda-armação é colocado a oscilar livremente em sua frequência natural. Interações atrativas e repulsivas entre a sonda e a amostra alteram a frequência de ressonância. As mudanças na amplitude ou na fase de oscilação são utilizadas para compor a imagem topográfica. A ponta é mantida a distâncias de dezenas ou centenas de Å da superfície da amostra minimizando o contato da ponta com a superfície. Por conseguinte, a presença de gotículas de água

ou solventes adsorvidas na superfície podem interferir na aquisição da imagem.

Fig.4.1.2. Curva força versus distância entre a sonda de AFM e a amostra. A interação é descrita por forças de van der Waals.

O modo de contato intermitente é similar ao de não-contato, porém a ponta toca gentilmente a superfície da amostra, eliminando artefatos comuns da modalidade não-contato. No Tapping mode[®], uma corrente alternada é aplicada à armação, mais especificamente à cerâmica piezoelétrica responsável pelo deslocamento em z, causando a oscilação a uma frequência definida e em ressonância com a frequência da sonda.

No MAC mode[®] emprega-se sondas recobertas com material magnético. Uma diferença de potencial é aplicada à bobina localizada embaixo do porta-amostra, o qual gera um campo magnético oscilante em ressonância, fazendo a sonda oscilar no máximo de sua amplitude.

Ao contrário de técnicas espectroscópicas de caracterização de superfícies, as análises de AFM requerem quantidades ínfimas de amostra. Os dados de AFM fornecem informações de natureza mecânica e física, e muito pouca informação da composição ou da estrutura química da superfície. Para tanto, a modificação química de sondas vem sendo empregada, de modo

que a interação entre a ponta e a amostra seja específica, isto é, haja reconhecimento molecular. Lieber e colaboradores ^[172,173] foram os pioneiros no desenvolvimento de sondas quimicamente modificadas para medidas de microscopia de força química (CFM). Lieber *et alli* modificaram sondas de Si₃N₄ recobertas com ouro com SAM's de octadecilmercaptana e de ácido 1,1-tioundecanóico. Deste modo, foram preparadas sondas contendo grupos terminais hidrofóbicos (-CH₃) e hidrofílicos. As fortes interações da ligação de hidrogênio entre -COOH e grupos -COOH da amostra conferem um alto contraste nas imagens geradas por fricção. Os autores também foram os primeiros a utilizar sondas preparadas com nanotubos de carbono modificados quimicamente, via funcionalização de carbonos terminais ^[174-176] em CFM. Devido à ausência de técnicas adequadas para a caracterização dessas sondas, a modificação de sondas ainda se encontra em estado primitivo.

4.2. Formação de filmes

A formação de filmes é um processo complicado ^[177], muitas vezes direcionado por interações fracas ou evaporação (*dewetting*) ^[178] de água ou solventes. Por exemplo Nolte *et alli* ^[179,180] mostraram que porfirinas, mesmo clorofila *a* e protoporfirina IX, agregam formando estruturas circulares de escala micrométrica, direcionadas pela evaporação de CHCl₃. A adição de CH₃OH inibe a formação dessas estruturas. Resultados similares foram descritos por Sanders *et alli* ^[181] para filmes do trímero de Zn porfirinas da Fig.1.4.2.. Por outro lado, em porfirinas quadrado planares ^[92,94] (Fig.1.4.4.) as interações π (*stacking*) prevalecem e estruturas quadradas, gerando redes da ordem de μm ^[93] são formadas.

A interação entre a superfície do substrato e a primeira monocamada desempenha papel crucial. Kang e Zhu ^[182] mostraram que o pentaceno forma monocamada organizada sobre Au(111), em que a estrutura planar adsorvida encontra-se coplanar à superfície. A forte interação entre elétrons π leva à formação de pilhas que seguem a orientação da primeira monocamada, diferindo da estrutura cristalina do material ^[182]. Por outro lado, Tian *et alli* ^[183] reportaram que filmes finos de poli-3-metiltiofeno exibem um perfil anisotrópico de crescimento gerando fibrilas, mas essa anisotropia desaparece em filmes mais espessos. Estruturas fibrilares também foram observadas em filmes polimerizados de poli[(4-vinilpiridina)Os(bipy)₂Cl]⁺ ^[184].

4.3. Topografia dos filmes de porfirinas supramoleculares

A utilização de substratos planos em nível atômico como mica ou HOPG (*highly oriented plane graphite*) é adequada para obtenção de imagens SPM de filmes. Vidros condutores de ITO e SnO₂:F⁻ são relativamente planos, podendo ser utilizados como substratos. Além disso, a imagem obtida reflete a topografia dos filmes empregados nos experimentos de fotoeletroquímica (cap. 6) e FIA (seção 7.5). A superfície do vidro de ITO (Delta Technologies, Lmted) exibe cristalitos com um padrão de formas triangulares, como pode ser observado na imagem de emissão de campo de alta resolução mostrado na Fig.4.3.1. ^[185]. Apesar de não apresentar tal resolução, na imagem obtida por SFM de contato intermitente (Fig.4.3.2.) pode se notar esse mesmo perfil de estruturas triangulares. Os vidros de SnO₂:F⁻ (Pilkington TEC GlassTM) não apresentam a regularidade de estruturas como os vidros de ITO (Fig.4.3.3.-4.3.5(B)), porém as

diferenças entre os picos e vales são da mesma ordem, como pode-se verificar pela escala em Z das figuras.

Na Fig.4.3.5. são mostradas imagens do substrato de $\text{SnO}_2\text{:F}^-$ limpo (Fig.4.3.5.(A)) e após deposição de um filme ELSA de CoTRP/ZnTPPS (Fig.4.3.5.(B)). Nota-se que as estruturas observadas na imagem do filme são maiores. Isso fica mais evidenciado nos perfis (Fig.4.3.5.(C-D)), onde as estruturas no $\text{SnO}_2\text{:F}^-$ possuem em média 230 nm e no filme de CoTRP/ZnTPPS 340 nm. Os filmes recobrem toda a superfície do óxido, devido ao baixo contraste nas imagens de fricção e deflexão, resultando na diminuição da rugosidade RMS[§]. A comparação das larguras da base das estruturas pode ser feita, quando se trata da mesma técnica de obtenção da imagem, nesse caso AFM de não-contato. Diferenças nas dimensões das estruturas são esperadas devido à resolução das técnicas que depende do tipo de interação da sonda com a amostra.

Os filmes ELSA de CoTCP/ZnTPPS sobre ITO possuem perfis muito similares ao do CoTRP/ZnTPPS, como pode ser observado nas Fig.4.3.4. e Fig.4.3.6.. Na Fig.4.3.7. é mostrada a imagem do filme de CoTCP/ H_2TPPS gerado sobre substrato atômica-mente plano de mica, onde estruturas colunares similares, aos observados nas imagens anteriores também são observadas. Esse resultado indica que essas estruturas são intrínsecas do material, independentemente do substrato. Essas estruturas colunares devem-

§ RMS (*Root Mean Square*) é parâmetro que quantifica a rugosidade da imagem e é definido como:

$$S_q = \sqrt{S_a^2} = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l) - \mu|^2}, \text{ onde}$$

S_a é definido como a média da rugosidade e μ é o peso médio de cada pixel, definido por:

$$\mu = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l)|. \text{ M, N são as extensões}$$

dos eixos X e Y no plano da imagem.

se provavelmente ao empacotamento do material na forma de pilhas (*stacking* π) de porfirinas. Essas pilhas são formadas por pares iônicos da porfirina catiônica e aniônica como na representação da Fig.4.3.8.. O par iônico é formado em soluções de dimetilsulfóxido^[186] e a mistura das soluções da porfirina catiônica e aniônica leva à precipitação.

Diferentemente dos filmes formados por ELSA, os filmes polimerizados de ETRP exibem padrões bastante distintos (Fig.4.3.9.). A imagem STM de uma área de 1 μm do filme eletropolimerizado (método 1) de ETRP é mostrado na Fig.4.3.9(C). Nesse caso, estruturas granulares de até 200 nm, que parecem resultar do colapso de estruturas menores, revestem toda a superfície do ITO. Estas estruturas granulares devem estar relacionadas a núcleos de polimerização que crescem independentemente (com a varredura de potencial) e colapsam pela limitação de espaço. Novos núcleos de polimerização podem ser gerados durante as varreduras de potencial, e isso é confirmado pela presença de partículas menores observadas sobre os grânulos maiores (Fig.4.3.9.(C)). Uma inspeção numa área maior revelou que os grânulos se estendem de forma anisotrópica, gerando estruturas fibrilares que percorrem a superfície em zig-zag (não mostrado). Resultados similares envolvendo crescimento anisotrópico em filmes finos polimerizados foram descritos na literatura^[183,184]. O mesmo perfil de estruturas fibrilares também foi observado quando a imagem foi registrada em áreas maiores (10 μm) pela técnica de AFM de contato intermitente (Fig.4.3.9.(A)).

Os filmes moleculares obtidos pelo método (3) exibiram perfis totalmente distintos. A imagem obtida numa área de 4.5 μm (Fig.4.3.9.(B)) exibe algumas estruturas isoladas (ilhas) com razão de aspecto relativamente alta. Na Fig.4.3.9.(B) pode-se observar ilhas sobre um filme mais homogêneo.

Fig.4.3.1. Imagem SEM de emissão de campo de um vidro de ITO ^[185].

Fig.4.3.3. Imagem STM de um vidro de SnO₂:F 1μm de lado.

Fig.4.3.2. Imagens de AFM de contato intermitente de um vidro de ITO (A) 1μm e (B) 3,3 μm de lado.

Fig.4.3.4. Imagem SEM do filme de CoTCP/ZnTPPS sobre ITO.

Fig.4.3.5. Imagens de AFM de não contato do (A) substrato de $\text{SnO}_2\text{:F}^-$ e do (B) filme de CoTRP/ZnTPPS . (C) e (D) mostram perfis referentes às imagens (A) e (B), respectivamente.

Fig.4.3.6. Imagem AFM de contato de um filme de CoTCP/ZnTPPS sobre ITO. (A) 5 μm e (B) 1 μm de lado.

Fig.4.3.7. Imagem AFM de contato intermitente de um filme de CoTCP/H₂TPPS sobre mica.

Fig.4.3.8. Representação do par iônico formado por [TCP]⁴⁺ e [TPPS]⁴⁺.

Fig.4.3.9. Imagens de filmes de ETRP polimerizado (1) obtidas por AFM de contato intermitente (A) e STM (C) e monomérico (3) obtidas por AFM de contato intermitente (B) e STM (D). (E) e (F) correspondem a seções de corte das imagens (C) e (D), respectivamente.

Fig.4.3.10. Imagens de AFM de contato intermitente de filmes de ETRP sobre ITO (A) polimerizado *in situ* (2) e (B) monomérico (3). (C) e (D) correspondem a imagens de AFM de contato aos filmes (2) e (3), respectivamente.

Fig.4.3.11. Estruturas modeladas por MM/ZINDO de dímeros de ETRP onde (1) há formação da ligação C-C entre resíduos phen e (3) há interação π .

A superfície totalmente recoberta por esse filme é bem resolvida por STM (Fig.4.3.9.(D)). É bastante visível a diferença na dimensão das estruturas formadas pelos filmes gerados pelos métodos (1) e (3) (Fig.4.3.9.(C-D)).

A diferença na topografia desses filmes é esperada, considerando que os materiais (1) e (3) possuem estruturas de empacotamento molecular diferentes. No método (1), o empacotamento do filme é direcionado pela formação das ligações C-C entre ligantes phen das moléculas de ETRP's (Fig.4.3.11.). A ETRP possui 8 pontos onde a cadeia polimérica pode se estender. Na verdade, um polímero tridimensional bastante amorfo é esperado. Por outro lado, no caso do filme (3), a formação do filme é provocada pela evaporação de CH₃OH, e forças hidrofóbicas entre as nuvens π devem favorecer o empacotamento. As estruturas observadas nas Fig.4.3.9.(B-D) são bastante similares às dos filmes gerados por ELSA, indicando a presença de um empacotamento tipo empilhamento π (Fig.4.3.11.). Resultados semelhantes foram descritos para filmes de oligoporfirinas planares^[88-90,187] e ftalocianinas depositadas por CVD (*chemical vapor deposition*)^[188].

Informações complementares sobre as diferenças encontradas nesses filmes são reveladas nos padrões dos perfis das imagens STM (Fig.4.3.9.(E-F)). Apesar do filme molecular (3) exibir um perfil mais fragmentado, em média, ele é mais homogêneo que os filmes polimerizados (1), como pode ser inferido pelas diferenças nas escalas Z (Fig.4.3.9.(E-F)).

A polimerização *in situ* pelo método (2) leva à remoção das estruturas maiores e conseqüentemente, a um ganho na homogeneidade (Fig.4.3.10.). Tanto nas imagens obtidas por AFM de contato (Fig.4.3.10.(C)) quanto contato intermitente ((Fig.4.3.10.(A)), não são observadas estruturas mais pronunciadas. A análise da rugosidade RMS_(média) mostra que houve uma diminuição na rugosidade de 12,1 nm para 8,7 nm. O rearranjo estrutural deve-se provavelmente à formação de ligações C-C entre grupos phen. A condensação deve ocorrer entre porfirinas vizinhas presentes no filme molecular, onde há uma certa orientação, favorecendo a formação da ligação cruzada. No entanto, o impedimento estérico imposto pela ligação entre os ligantes phen deve romper parte das estruturas de empilhamento π (Fig.4.3.11.).

Capítulo 5

5. Propriedades eletroquímicas dos filmes de porfirinas supramoleculares

5.1. Processos eletroquímicos em eletrodos quimicamente modificados

O estudo de eletrodos quimicamente modificados com filmes eletroativos tem recebido considerável atenção nas últimas décadas, devido às várias possibilidades de aplicação desses materiais em diversos campos, como eletrocatalise, eletrônica molecular, sensores, conversão e armazenamento de energia e liberação controlada de drogas. Sobre o assunto, destacam-se as revisões de Murray^[189,190], Abruña^[191] e Lyons^[192].

Eletrodos quimicamente modificados envolvem um grande conjunto de materiais, como SAM baseados em tiolatos adsorvidos em ouro, filmes multicamadas constituídos por condutores eletrônicos (*plastic metals*), ionômeros, polímeros redox, etc.. Dentre as técnicas de caracterização, as eletroquímicas, principalmente a voltametria cíclica (VC), sobressaem-se por serem relativamente simples e fornecerem respostas bastante intensas mesmo em estudos de mono- e mesmo sub-monocamadas adsorvidas^[193].

O processo eletroquímico de um eletrodo modificado com uma monocamada ou filme fino de um polímero redox está esquematizado na Fig.5.1.1.. O processo de transferência de carga entre eletrodo e o filme é função do potencial aplicado na interface. De modo a haver balanceamento de carga dentro do material eletroativo, íons da solução eletrolítica são trocados por meio dos

poros do filme (Fig.5.1.1.). Considerando os sítios redox imobilizados, o transporte de carga ocorre por meio de *electron hopping*. Esses processos inter-relacionados fornecem um intrincado sistema que caracteriza a condutividade do filme.

Fig.5.1.1. Esquema dos processos ocorridos num eletrodo modificado com filme de um material redox. No diagrama, o eletrodo está polarizado negativamente, Ox e Red correspondem aos sítios eletroativos imobilizados. Ânions e cátions são trocados com a solução eletrolítica de modo a garantir a neutralidade de cargas durante o processo eletroquímico.

A curva ideal corrente-potencial de um experimento de voltametria cíclica para uma reação reversível (*nernstiana*) de transferência eletrônica em espécies confinadas num filme fino ou monocamada é ilustrada na Fig.5.1.2.. Os picos de potencial dos processos anódicos e catódicos ocorrem em E^0 . O pico de corrente (i_p), como mostrado na Fig.5.1.2., é diretamente proporcional à velocidade de varredura (v). A área sob a curva voltamétrica corresponde à quantidade de carga (Q) e é constante e independente de v . A partir da área sob a curva (Q), pode-se determinar a concentração de espécies eletroativas (Γ) do material adsorvido. Um parâmetro conveniente para

determinar se esse corresponde a um processo simples (*nernstiano*) é a largura a meia-altura ($\Delta E_{p,1/2}$), como indicado na Fig.5.1.2., onde n corresponde ao número de elétrons.

Fig.5.1.2. Curva corrente versus potencial ideal de VC para um filme fino ou monocamada irreversivelmente adsorvida.

Caso o processo de transferência eletrônica na interface eletrodo-filme seja lento para a escala de tempo do experimento de VC, a descrição acima não é mais válida. Nesse caso, sobre-potenciais são necessários para garantir a transferência eletrônica (seção 1.6), causando distorções na curva voltamétrica. Assim, os potenciais de pico não são mais coincidentes ao valor de E^0 . Uma simulação do voltamograma cíclico para processos de transferência eletrônica heterogênea é mostrada na Fig.5.1.3. [193]

Quando há interações laterais fortes entre os sítios redox (Ox e Red), a curva voltamétrica sofre distorções. A forma exata da curva dependerá da natureza da interação. As curvas da Fig.5.1.4. mostram simulações de curvas voltamétricas em que foram introduzidos parâmetros de interação atrativa e repulsiva [194,195].

Fig.5.1.3. Efeito da cinética de transferência eletrônica heterogênea. Os valores indicados nas curvas correspondem ao inverso do parâmetro cinético [193] ψ_v corresponde a função que descreve a curva corrente versus potencial.

Fig.5.1.4. Curvas voltamétricas teóricas para uma reação $\text{Ox} + ne^- \rightarrow \text{Red}$, derivadas para filmes organizados quase-cristalinos (linha contínua) e de distribuição randômica (linha tracejada). Os valores indicados correspondem aos parâmetros de interação lateral (A) atrativa e (B) repulsiva entre sítios redox [194]

As linhas contínuas correspondem às curvas calculadas para um filme bidimensional quase-cristalino e as tracejadas para o caso de uma distribuição randômica. Raramente voltamogramas experimentais podem ser descritos simplesmente nesses termos. Em situações reais, os dados experimentais são normalmente mais complicados, envolvendo fatores como heterogeneidade do filme, processos limitados pelo transporte de carga e/ou massa através do filme e mudanças estruturais e de condutividade durante a oxidação ou redução.

5.2. Percolação de cargas em condutores redox

O transporte de carga através de um filme redox é controlado pelo mecanismo de *electron hopping*. Para modelar o processo de percolação de carga é conveniente assumir que todos os centros Ox e Red, em que Ox corresponde ao centro aceitador e Red ao centro doador de elétrons, estão distribuídos uniformemente na camada eletroativa. A camada pode ser dividida em fatias, onde cada fatia contém um sítio redox (Fig.5.2.1.). A espessura da camada é dada por d . O processo de percolação é representado pela reação da Fig.5.2.1..

A distância δ representa a separação entre os sítios imobilizados. Utiliza-se portanto o modelo de cinética bimolecular para representar o processo de troca entre fatias adjacentes. A dinâmica do processo de troca é quantificada pela constante cinética de segunda ordem k ($\text{mol}^{-1}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$). Essa constante para reação no sólido é a análoga da constante de auto-troca (seção 1.6). Nesse modelo simples, diferenças de potencial entre sítios são desconsideradas.

Fig.5.2.1. Representação do processo de percolação de carga num filme redox.

O transporte de carga na camada d percorre de fatia em fatia e possui, portanto, um comportamento difusional. É conveniente descrever a velocidade de transporte em termos da constante de difusão eletrônica D_e . A forma do voltamograma cíclico é muito útil para se estimar D_e e a extensão da concentração de sítios Ox (ou Red) devido a polarização dentro do filme.

A variação da corrente de pico com a velocidade de varredura também é um bom diagnóstico para o caso. Quando o transporte difusional dentro do filme é o fator limitante do processo de percolação (quando a camada de depleção gerada pela reação redox não se estende até a interface filme-eletrólito), então a resposta voltamétrica exibe um comportamento tipicamente difusional nos potenciais seguidos ao pico (Fig.5.2.2.(A)). Em outras palavras, a curva voltamétrica apresenta assimetria. Isso se deve ao fato da velocidade do processo ser muito inferior a escala de tempo do experimento, $D_e \tau \cdot d^2 \ll 1$, em que τ = escala de tempo do experimento.

Esse tipo de resposta é encontrado normalmente em filmes espessos. Nesses casos, a intensidade de pico (i_p) varia com o $v^{1/2}$, característico de comportamento de difusão semi-infinita de espécies eletroativas em solução.

Fig.5.2.2. Representação esquemática do comportamento voltamétrico exibido por um filme eletroativo. Perfis voltamétricos de (A) um filme espesso em que a percolação de carga tem uma natureza quase-difusional, (B) situação intermediária com respeito a espessura (ou velocidade de varredura) e efeitos de concentração com a polarização e (C) filme de comportamento ideal, não há variação da concentração devido a polarização. Os perfis de concentração de sítios Ox dentro da camada em função da distância são mostrados nas inserções.

Em contraste, quando não há limitação difusional (a camada de depleção atinge a superfície externa do filme durante a medida), o pico de corrente varia linearmente com a velocidade de varredura (v), e a forma da curva voltamétrica exhibe a forma característica de sino (Fig.5.2.2.(C)).

Nesse extremo, $D_e \tau d^2 \gg 1$ e a concentração de sítios Ox (ou Red) está sempre em equilíbrio ao longo da camada eletroativa (Fig.5.2.2.(C)-inserção). Quando $D_e \tau d^2 \sim 1$, a forma da curva voltamétrica apresenta um comportamento intermediário entre os acima expostos, onde a forma de sino é visível, além da relação de $i_p \propto v$, porém também é presente a componente difusional, a assimetria da curva e separação entre os potenciais de pico anódico e catódico (Fig.5.2.2.(B)).

5.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Informações adicionais a VC podem ser obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Esta última difere da técnica de varredura de potencial em que o sistema é perturbado longe do equilíbrio. Na EIS a medida é realizada por meio da imposição de uma pequena perturbação, que consiste num sinal alternado de potencial (~ 5 mV) sobre um potencial DC constante. A resposta à perturbação aplicada pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. A medida da diferença de fase e amplitude permite a análise do processo de eletrodo em relação às contribuições da difusão, da cinética, da dupla camada, etc..

A comparação dos resultados é feita entre a célula eletroquímica e um circuito elétrico equivalente que contém combinações de resistências e capacitâncias. Para a grande maioria dos sistemas reversíveis, o circuito

de Randles (Fig.5.3.1.(A)) é utilizado para análise. Nesse circuito, resistências e capacitâncias correspondentes às impedâncias, que representam o transporte por difusão (Z_w), a capacitância da dupla camada (C_{dl}), a cinética de transferência eletrônica heterogênea (R_{ct}) e a cinética de compensação de carga (R_s), são combinadas gerando um circuito equivalente que descreve o comportamento do sistema.

Fig.5.3.1. (A) Circuito equivalente de Randles. R_s e R_{ct} são as resistências da solução e de transferência de carga heterogênea, respectivamente, C_{dl} a capacitância da dupla camada e Z_w a impedância de Warburg. (B) Diagramas de Nyquist teóricos para o caso de (1) camada de difusão finita e (2) regime de Warburg [196].

Os resultados de impedância podem ser apresentados de diversas formas, e para cada grandeza explorada há um tipo de representação mais apropriada. Uma das representações mais usuais é a representação no plano complexo, ou diagrama de Nyquist (ou Colo-Cole), onde no eixo das abscissas são indicadas as impedâncias no plano real e na ordenada as impedâncias imaginárias. O espectro característico do circuito equivalente de Randles é mostrado na Fig.5.3.1.(B(2)). A componente Z_w não possui um análogo eletrônico. Na verdade é um elemento híbrido e está relacionado à difusão semi-infinita. No caso de células de camada delgada ou em disco rotatório, a camada de difusão é limitada. No diagrama

correspondente (Fig.5.3.1.(B(1))) a reta a 45° é substituída por um arco e Z_w não é mais adequado para descrever o processo [196].

Fig.5.3.2. Diagramas de Nyquist experimentais do par (A) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ e (B) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+/0}$ [197].

Na EIS são determinadas respostas dos processos de transferência de carga em função da frequência do sinal imposto. Assim, pode-se discernir ordens de grandeza da cinética de reações que se encontram fora do alcance de métodos voltamétricos. Por exemplo, os pares $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ e $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+/0}$ exibem comportamentos totalmente reversíveis (nernstianos) nos experimentos de VC. No entanto, os espectros de impedância dessas duas espécies são bastante distintos. Enquanto que no espectro do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Fig.5.3.2.(A)) duas regiões bem definidas são visualizadas, uma de controle cinético, devido a etapa de transferência de carga eletrodo-ferro/ferricianeto, e outra de controle difusional; no espectro do par $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+/0}$ apenas uma região de controle difusional

pode ser visualizada (Fig.5.3.2.(B)). A reação de eletrodo envolvendo o par $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+/0}$ é bem mais rápida que do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, a diferença nas constantes de auto-troca é da ordem de $10^8 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$ (Tabela 1.6.1.). Deste modo, a resistência de transferência de carga na reação envolvendo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+/0}$ é muito pequena (Fig.5.3.2.(B)) e em todas as frequências a reação é limitada pela difusão das espécies até a interface eletrodo-solução.

A descrição de filmes eletroativos não é possível a partir do modelo simples de Randles ^[198]. Nesse caso, um modelo capaz de explicar diversos fenômenos observados experimentalmente é o de linhas de transmissão ^[199-205]. Linhas de transmissão são malhas contendo resistores e capacitores conectados diagonalmente como mostrado na Fig.5.3.3.. No modelo de linha de transmissão, há uma associação direta entre os elementos do circuito eletrônico e fenômenos físicos reais. Comparando o circuito da Fig.5.3.3. com o esquema de percolação da Fig.5.2.1., pode-se associar a cada fatia representando uma reação de transferência de carga $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + e^-$, uma malha da linha de transmissão. A cada malha estão associadas uma impedância eletrônica (Z_z), uma iônica (Z_x) e uma interfacial (Z_y), as quais determinam a cinética do processo ($k_{\text{obs.}}$). O desafio consiste em substituir as impedâncias $Z_{z,x,y}$ por elementos passivos capazes de descrever adequadamente os fenômenos no filme real.

Fig.5.3.3. Esquema de uma linha de transmissão constituída de duas vias representando a percolação de carga num filme eletroativo.

A solução geral do problema descrito acima é difícil e a estratégia adotada, normalmente, inclui simplificações para

poderem ser comparados com os resultados experimentais. Uma simplificação consistindo de uma linha de transmissão de uma única via é ilustrada na Fig.5.3.4.(A). Nesse caso, a somatória das capacitâncias associadas à distribuição de carga no filme (C_z) conectam uma linha resistiva, que é a resistência preponderante (eletrônica ou iônica) a uma de resistência zero. Esse circuito é apropriado quando há dois tipos de carreadores de carga, sendo o carreador limitante do processo modelado por R . Entretanto, de um ponto de vista mais generalista, é preferível modelar linhas de transmissão constituídas por duas vias em que tanto as resistências eletrônicas quanto iônicas são utilizadas na modelagem ^[206-211] (Fig.5.3.4.(B)).

Fig.5.3.4. Linhas de transmissão clássicas constituídas de (A) uma via onde se assume resistência zero e (B) duas vias onde ambas resistências eletrônica e iônica são mensuráveis. (C) Gráfico típico de Nyquist de um circuito de linha de transmissão.

A Fig.5.3.4.(C) ilustra o diagrama de Nyquist típico de uma linha de transmissão. A região de controle cinético é descrita por uma reta a 45°, comportamento análogo ao de Warburg. Esse perfil ilustra o comportamento difusional do processo de percolação de carga no filme eletroativo (seção 5.2.1.).

A técnica de EIS é, sem dúvida, uma das mais adequadas para caracterizar quantitativamente processos de dinâmica do transporte de carga em filmes eletroativos. As vantagens desse método sobre técnicas transientes incluem o fato que processos cinéticos bastante lentos no filme podem ser observados (se a medida de impedância for realizada numa faixa ampla de frequência) e o estado redox do filme é mantido constante, isso significa que a morfologia e composição química são fixas pelo potencial DC aplicado durante a medida.

5.4. Espectroeletróquímica UV-vis

Várias técnicas de caracterização de superfícies, complementares às eletroquímicas, vêm sendo exploradas [212-214]. Dentre as várias técnicas espectroscópicas, a espectroeletróquímica UV-vis [215] se destaca pela facilidade de operação e riqueza de informações. Em função de mudanças de estado redox, mudanças drásticas ocorrem no espectro UV-vis, possibilitando atribuições precisas dos diversos processos redox na superfície do eletrodo. Essa técnica é bastante útil para o estudo de filmes de porfirinas polinucleares, devido a forte absorção na região do visível.

O anel porfirínico possui um espectro de absorção característico com banda intensa na região de 400 nm (banda Soret) e bandas menos intensas na região de 500 a 650 nm (bandas Q).

A origem dessas bandas é a mesma e tem característica de transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Gouterman *et al* [216-218] propuseram um modelo simples de quatro orbitais de fronteira para explicar a estrutura eletrônica de porfirinas. Considerando uma porfirina contendo um metal de camada *d* cheia (Zn^{II}), de simetria D_{4h} , esta possui dois orbitais ocupados de maior energia (HOMO a_{1u} e a_{2u}) e dois orbitais degenerados não ocupados de menor energia (LUMO e_g) como ilustrado no esquema da Fig. 5.4.1.. Deste modo, duas transições são esperadas, sendo que a de maior energia (Soret ou B), por ser totalmente permitida, exibe uma absorvidade molar (ϵ) mais elevada, enquanto que a de menor energia (Q), possui menor absorvidade molar.

Os espectros experimentais de metaloporfirinas exibem além da banda B, duas bandas Q, onde a diferença entre essas duas bandas é relativamente constante de cerca de 1250 cm^{-1} . Isso se deve ao acoplamento vibrônico dos estados excitados. Portanto, a transição $Q_{(0,0)}$ se dá entre os estados vibracionais fundamentais (v_0) do estado eletrônico fundamental e eletrônico excitado e a transição $Q_{(1,0)}$ se dá entre o estado vibracional v_0 do estado eletrônico fundamental e estado vibracional v_1 do estado eletrônico excitado. O modelo prevê o desdobramento da banda B e isso foi verificado experimentalmente em espectros de porfirinas no estado de vapor.

Porfirinas base-livre exibem quatro bandas Q e isso é atribuído à diminuição da simetria de D_{4h} para D_{2d} , resultando no rompimento da degenerescência dos orbitais e_g (LUMO) e conseqüente desdobramento das transições em $Q_{y(1,0)}$, $Q_{y(0,0)}$, $Q_{x(1,0)}$ e $Q_{x(0,0)}$. No caso de porfirinas contendo metais de camada *d* semi-cheia, transições do tipo $d(t_{2g}) \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow d(e_g)$ também ocorrem simultaneamente.

Fig.5.4.1. Diagrama esquemático de quatro orbitais de fronteira de uma metaloporfirina. As transições Soret (B) e Q's estão indicadas com flechas verticais.

As medidas dos espectros a um determinado potencial aplicado são obtidas em estado estacionário, desde que o sistema seja reversível. Assim, as concentrações das espécies Ox e Red seguem a equação de Nernst, como descrito na Eq.5.4.I.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{Abs_{Red}^{\lambda}}{Abs_{Ox}^{\lambda}} \quad (\text{Eq.5.4.I.}),$$

onde as concentrações das espécies Red e Ox são dadas pelas suas absorbâncias num comprimento de onda (λ) específico. A concentração das espécies é determinada pela variação da absorbância total, como segue na Eq.5.4.II.:

$$E_j = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{Abs_j^{\lambda} - Abs_{final}^{\lambda}}{Abs_{inicial}^{\lambda} - Abs_{final}^{\lambda}} \quad (\text{Eq.5.4.II.})$$

A partir da Eq.5.4.II. é possível se determinar o E^0 do par redox de interesse com alta precisão.

5.5. Propriedades eletroquímicas de filmes de porfirinas polinucleares

As porfirinas supramoleculares catiônicas têm a tendência de interagir com porfirinas aniônicas e formarem filmes constituídos de estruturas bem distribuídas sobre a superfície do eletrodo como mostrado no Capítulo 4. A deposição desses filmes multicamadas sobre eletrodos transparentes foi monitorada pelo espectro de absorção. Um exemplo típico está ilustrado na Fig.5.5.1.. Pode-se observar um aumento linear da absorção em função do número de deposições sucessivas, indicando que quantidades razoavelmente definidas são depositadas homogeneamente sobre a superfície.

Esse resultado sugere que esses filmes possuem uma organização de empilhamento de porfirinas como discutido no capítulo anterior. Essa relativa organização molecular deve favorecer uma maior condutividade. O espectro de absorção da Fig.5.5.1. possui uma relação de absorbância entre as bandas B e Q maior que o espectro da CoTCP em solução ou dos filmes gerados por evaporação de CoTCP^[154]. Isso é facilmente explicado pela sobreposição das bandas B da CoTCP e ZnTPPS. No espectro do filme de CoTCP/ZnTPPS pode-se observar a banda B (Soret) em 439 nm, Q's em 550 e 600 nm, MLCT $Ru(d\pi) \rightarrow py(p\pi^*)$ e intracuster em 320 e 700 nm, respectivamente.

A formação do par iônico CoTCP/ZnTPPS (Fig.4.3.8.) requer um ânion adicional para neutralizar a carga 5+ da $Co^{III}TCP$. Esse íon adicional possui um papel importante no comportamento eletroquímico do filme.

Fig.5.5.1. Espectros de absorção obtidos após sucessivas deposições de CoTCP e ZnTPPS sobre ITO. Na inserção é mostrada a relação linear (até 10 deposições) da absorbância em 439 nm versus número de deposições.

Por exemplo, filmes bastante estáveis foram obtidos quando $[\text{CoTCP}]\text{Cl}_5$ foi empregado. O filme de $\text{CoTCP}(\text{Cl})/\text{ZnTPPS}$ exibe voltamograma cíclico (Fig.5.5.2.(A)) com forma bem definida de sino e 36 mV de separação entre os potenciais de pico anódico e catódico, $\Delta E_{p,1/2} = 152$ mV e as intensidades de corrente permanecem praticamente estáveis mesmo após 150 ciclos de varredura de potencial. A intensidade da corrente de pico (i_p) é diretamente proporcional à velocidade de varredura (v) e o $E_{1/2} = 0,22$ V. Todos os filmes de $\text{CoTCP}(\text{Cl})/\text{M}'\text{TPPS}$, $\text{M}' = 2\text{H}^+$, Mn^{III} , Fe^{III} , Co^{III} e Zn^{II} exibem um pré-pico catódico na região de 0,35 V (Fig.5.5.2.(A)), atribuído às espécies eletroativas presentes em diferentes sítios. Por outro lado, os filmes gerados a partir de $[\text{CoTCP}](\text{PF}_6)_5$ foram menos estáveis e exibiram voltamogramas cíclicos menos reversíveis.

Fig.5.5.2. Voltamogramas cíclicos de filmes de (A) $\text{CoTCP}(\text{Cl})/\text{ZnTPPS}$ a 20, 50 e 100 mV.s^{-1} e (B) $\text{CoTCP}(\text{PF}_6)/\text{ZnTPPS}$ a 100 mV.s^{-1} , 10 primeiras varreduras. Nas inserções são mostradas (A) a relação linear de i_{pa} versus v e (B) a variação de $E_{1/2}$ e i_{pa} em função da varredura de potencial. $\Gamma_{(\text{CoTCP})} = 4 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$. KNO_3 0.5 mol.dm^{-3}

A Fig.5.5.2.(B) ilustra as 10 primeiras varreduras de potencial obtidas com um filme de CoTCP(PF₆)/ZnTPPS. Pode-se observar mudanças drásticas no potencial ($E_{1/2}$) e na largura de pico após a primeira redução, que é seguido pelo decréscimo nas correntes de pico e deslocamento de $E_{1/2}$ para valores mais positivos nas varreduras seguintes. Após 10 varreduras, o valor de $E_{1/2}$ estabilizou em 0,22 V e a diferença entre os potenciais ΔE_p manteve-se igual a 65 mV.

Nesse caso, o tamanho do contra íon deve estar interferindo no processo de empilhamento das porfirinas. Íons menores, como Cl⁻, não devem ter influências drásticas na montagem do par iônico, resultando numa estrutura mais estável no processo redox, no qual o filme troca íons mais facilmente com o eletrólito. Por outro lado, íons maiores, como PF₆⁻, devem induzir mudanças conformacionais no filme ELSA quando são substituídos por íons menores da solução eletrolítica (NO₃⁻). Essa mudança deve ser responsável pelo deslocamento de potencial $E_{1/2}$ observado no voltamograma da Fig.5.5.2.(B).

Para o par de ondas observado na região de -0,4 a 0,6 V são esperados dois processos redox distintos, um envolvendo os clusters periféricos de rutênio Ru₃O⁺/Ru₃O (ou Ru^{III}Ru^{III}Ru^{III}/Ru^{III}Ru^{III}Ru^{II}) e outro envolvendo a cobaltoporfirina Co^{III}P/Co^{II}P. O primeiro processo localizado nos sítios de rutênio é bastante rápido e portanto as correntes encobrem as ondas referentes ao processo lento Co^{III}P/Co^{II}P. Além disso, o número de clusters é quatro vezes o de cobalto. A fim de investigar estes processos, a espectroeletróquímica UV-vis foi empregada na região que compreende o par de ondas da Fig.5.5.2.. Aplicando potenciais de 0,42 a 0,15 V (Fig.5.5.3.(A)) com intervalos de 0,02 V pode-se observar uma diminuição sucessiva na absorbância da banda intracuster em 700 nm e concomitante intensificação em 950 nm. Mínimas

alterações foram observadas na banda B da Co^{III}P em 440 nm.

Em potenciais inferiores a 0,15 V foi verificado um deslocamento hipsocrômico da banda B da Co^{III}P de 440 nm para 420 nm. Esses resultados corroboram a redução dos clusters de rutênio Ru₃O⁺/Ru₃O e Co^{III}P/Co^{II}P, respectivamente. A partir desses dados e da Eq.5.4.II, os $E_{1/2}$ = 0,22 e 0,08 para os respectivos processos Ru₃O⁺/Ru₃O e Co^{III}P/Co^{II}P foram determinados. Esses valores são coincidentes aos obtidos para o filme de CoTCP gerado por simples evaporação^[154], indicando que a estrutura do par iônico não induz quaisquer efeitos eletrônicos sobre os sítios eletroativos.

A Fig.5.5.4. ilustra o voltamograma cíclico de um eletrodo de GC modificado com filme de MnTCP/FeTPPS. Nesse caso, o contra-íon FeTPPS também é eletroativo e o potencial do par Fe^{III}/Fe^{II} deve se encontrar em potencial muito próximo ao do par Mn^{III}P/Mn^{II}P. Uma onda catódica larga é observada na região de -0,08 V, provavelmente associada à redução das metaloporfirinas.

Os resultados de espectroeletróquímica desse filme estão mostrados na Fig.5.5.5.. O espectro resultante apresenta um máximo na região de 420 nm, que é coerente com a banda B da Fe^{III}P. A banda característica VI da Mn^{III}P por volta de 460 nm deve estar encoberta. No filme de MnTCP/FeTPPS, os processos redox referentes à Mn^{III}P/Mn^{II}P e Fe^{III}TPPS/Fe^{II}TPPS não são separados. Na Fig.5.5.5.(A)-inserção são mostradas as variações espectrais de um filme de MnTCP (somente) na região de 0,32 a 0,07 V. Com a redução dos clusters Ru₃O⁺/Ru₃O (deslocamento da banda intracuster de 705 para 895 nm) foram verificadas mudanças significativas na banda VI, de 466 para 462 nm e intensificação de cerca de 30 % na absorbância. Isso se deve provavelmente a uma grande mistura orbital entre o metal central e o anel porfirínico.

Fig.5.5.3. Variações dos espectros de absorção do filme de CoTCP/ZnTPPS em função do potencial aplicado. (A) Região de potencial correspondente à redução dos clusters $\text{Ru}_3\text{O}^+/\text{Ru}_3\text{O}$ e (B) da cobalto porfirina $\text{Co}^{\text{III}}\text{P}/\text{Co}^{\text{II}}\text{P}$. Ao lado estão indicadas as regiões de potencial correspondentes no VC do filme de CoTCP/ZnTPPS. Vide Fig.5.5.2.

A redução de $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}/\text{Mn}^{\text{II}}\text{P}$ foi observada em potenciais inferiores a $-0,06$ V. Na Fig.5.5.5.(B) são mostradas as variações na região de 400 a 440 nm onde, com a aplicação de degraus de potencial de $-0,06$ até $-0,18$ V, verificou-se um deslocamento do máximo de 426 para 405 nm, gerando uma banda larga nessa região, devida provavelmente à superposição das bandas características de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}$ e $\text{Mn}^{\text{II}}\text{P}$.

Informações sobre a condutividade desses filmes foram exploradas por meio de EIS. O gráfico 3D de Bode $|Z|$ em função do potencial (Fig.5.5.6.(A)) ilustra como varia a impedância total com o potencial. Na curva da Fig.5.5.6.(A) verifica-se claramente que na região do par $\text{Ru}_3\text{O}^+/\text{Ru}_3\text{O}$ há um vale,

sendo que o fundo é coincidente a $E_{1/2} = 0,22$ V.

Esse comportamento é típico de um condutor redox. Na região de potencial inferior a 0,0 V, as variações na impedância total são muito pouco significativas. A esse vale há um correspondente na curva de Bode Φ versus E em regiões de alta frequência. Na região de baixa frequência pode-se observar a presença de outro processo o qual resulta na variação da fase, porém somente a baixas frequências.

Esse efeito é melhor visualizado na vista superior dessa curva (Fig.5.5.6.(C)). O fundo desse vale corresponde a $E = -0,03$ V e está associado ao processo de redução da $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}/\text{Mn}^{\text{II}}\text{P}$ e $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS}$.

Fig.5.5.4. Voltamograma cíclico do filme de MnTCP/FeTPPS a diversas velocidades de varredura. $\Gamma_{\text{MnTCP}} = 9 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. KNO_3 0.5 mol.dm^{-3} .

Fig.5.5.5. Variações dos espectros de absorção do filme de MnTCP/FeTPPS em função do potencial aplicado. (A) Região de potencial correspondente a redução dos clusters $\text{Ru}_3\text{O}^+/\text{Ru}_3\text{O}$ e (B) da $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}/\text{Mn}^{\text{II}}\text{P}$ sobreposto ao da $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS}$. Na inserção está indicado o resultado da espectroeletroquímica de um filme de MnTCP apenas. Vide Fig.5.5.4.

Fig.5.5.6. Curvas 3D dos gráficos Bode (A) $|Z|$ e (B) Φ em função do potencial DC aplicado sobre o filme de MnTCP/FeTPPS. (C) Curvas de nível correspondente a curva (B) onde o processo redox em $-0,03 \text{ V}$ é melhor visualizado. Vide Fig.5.5.4.

Em analogia ao processo observado em altas frequências referente ao par $\text{Ru}_3\text{O}^+/\text{Ru}_3\text{O}$, o valor de $E = -0,03 \text{ V}$ corresponderia a um $E_{1/2}$ entre os dois processos muito próximos ou dos dois se forem coincidentes.

Os gráficos de Bode 3D mostram também que a condutividade desses filmes é controlada apenas pela mudança de estado redox dos sítios periféricos de rutênio (*electron hopping*). As variações na região de baixa frequência, devido a variações nos estados redox das metaloporfirinas, estão

associadas à entrada e saída de íons no filme e/ou variação na capacitância de baixa frequência, mas não na componente resistiva do filme (ver seção 5.6). Diferentemente do cluster de acetato de rutênio, em que o processo redox, em solução eletrolítica aquosa, ocorre próximo ao da metaloporfirina, os complexos de rutênio polipiridina exibem potenciais de oxidação bem positivos, em alguns casos próximos da oxidação do anel.

Fig.5.5.7. (A) VC do filme de CuTPRZ/CuTSPc registrados a diversas velocidades de varredura. Na inserção é plotado o gráfico i_{pa} versus v . (B) Espectroeletróquímica do mesmo filme. Na figura estão indicadas as variações espectrais e as atribuições das bandas. $\Gamma_{\text{(CuTPRZ)}} = 5 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$.

O filme ELSA formado pela porfirazina CuTRPz e ftalocianina CuTSPc exibe um voltamograma cíclico com forma muito similar ao da CoTCP/ZnTPPS, com

par de ondas em forma de sino bem definidas, separação de potencial entre picos de 40 mV, $\Delta E_{p,1/2} = 140 \text{ mV}$ e intensidade de pico proporcional à velocidade de varredura (Fig.5.5.7.(A)). O espectro UV-vis do material exibe banda Soret em 477 nm, bandas Q em 613 nm e 700 nm. A banda MLCT encontra-se encoberta pelas bandas Soret e Q.

Em porfirazinas e ftalocianinas, a geometria mais plana proporciona maior interação entre os anéis, o que normalmente resulta em agregação em soluções concentradas. Devido a essa interação, surgem efeitos eletrônicos que proporcionam alterações no espectro de absorção, como um alargamento nas bandas Q próximo do infravermelho. Esse efeito pode ser explicado pelo modelo de acoplamento éxciton ^[219,220].

Ao se aplicar potenciais de 0,82 até 1,12 V (Fig.5.5.7.(B)) em intervalos de poucos mV, observa-se diminuição nas absorvâncias na região de 500 nm, porém a banda não chega a colapsar mesmo em potenciais bem positivos e o contorno característico das bandas da porfirazina é preservado. Esse resultado indica que, nessa região de potencial, apenas os sítios de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^{2+/+}$ são eletroativos. Na Fig.5.5.7.(B) verifica-se também um deslocamento batocrômico da banda Q de 606 a 615 nm, tornando-se mais fina e intensa. Concomitante há uma diminuição da absorvância na região de 767 nm. Esse resultado indica que com a oxidação, os anéis porfirínicos afastam-se diminuindo a interação éxciton. Efeito similar foi observado na espectroeletróquímica da CuTRPz em solução.

Além dos filmes ELSA, outra estratégia para se obter filmes mais estáveis consiste na polimerização da porfirina. Os filmes foram gerados a partir da porfirina eletropolimerizável ETRP por três métodos diferentes. O primeiro método (1) consistiu em gerar o filme diretamente de uma solução da ETRP em DMF, por meio de diversas

varreduras de potencial numa faixa que vai até $-1,3$ V, potencial suficiente para reduzir os ligantes 5-Clphen. A Fig.5.5.8.(A) ilustra diversos ciclos de VC da ETRP em DMF, onde quatro pares de ondas são observados, em $E_{1/2} = 1,00$ V e $-0,65$ V devido ao par $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ e primeira redução monoeletrônica do anel porfirínico para radical ânion ($\text{P}/\text{P}^{\cdot-}$), respectivamente, enquanto que um ombro em $E_{\text{pc}} = -1,04$ V foi atribuído à formação da respectiva porfirina diânion.

Fig.5.5.8. (A) VC sucessivos de uma solução $5,2 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ de ETRP em solução eletrolítica de DMF (método (1)), $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, eletrodo de Pt. (B) VC de polimerização *in situ* (método (2)) de um eletrodo de Pt modificado previamente com filme monomérico de ETRP em solução eletrolítica de CH_3CN , $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

A redução monoeletrônica do ligante 5-Clphen ocorre em $E_{\text{pc}} = -1,11$ V, inferido pela alta intensidade de corrente e região de potencial concordante com essa onda. A corrente anódica correspondente a esse processo deve ser larga e está sobreposta às correntes anódicas associadas a reoxidação

da porfirina diânion. Enquanto que apenas dois pares de ondas, controlados difusionalmente, são observados quando a faixa de potencial é limitada até $-1,00$ V, progressivas intensificações das correntes de pico foram observadas (Fig.5.5.8.(A)), quando a faixa é estendida até $-1,3$ V.

O aumento progressivo nas correntes de pico observadas na VC da Fig.5.5.8.(A) refletem o processo de polimerização^[221-223]. Pode-se observar também o surgimento de pré-picos em $-0,55$ e $0,8$ V que devem-se a espécies eletroativas em diferentes sítios do polímero. Ao transferir o eletrodo assim modificado com ETRP (1) para solução eletrolítica de DMF, o filme é facilmente lixiviado após 10 varreduras na região de $0,0$ a $1,1$ V. Em solução aquosa, o filme é mais estável, porém os picos de corrente são bastante largos. O valor de $E_{1/2}$ é coincidente ao obtido em DMF (Fig.5.5.8.(A)), indicando que não há mudanças eletrônicas significativas nos sítios de rutênio, apesar da diminuição na condutividade do filme.

A fim de obter filmes poliméricos de ETRP, porém que apresentassem propriedades condutoras mais apropriadas, um novo método de deposição foi empregado. Considerando que a ETRP forma filmes pela simples evaporação de uma solução metanólica, e esses filmes são muito pouco solúveis em CH_3CN , decidiu-se conduzir a eletropolimerização *in situ* do filme pré-formado em solução eletrolítica de CH_3CN (2).

Desse modo, pode-se assegurar uma alta concentração de ETRP sobre a superfície do eletrodo e que as moléculas do monômero estejam mais ou menos orientadas de modo a gerar um filme mais compacto. Além disso, o método é mais econômico (apenas uma ou duas gotas de solução de $[\text{ETRP}] < 1 \text{ mM}$ em CH_3OH é empregada) e aumenta a eficiência da polimerização. De fato, apenas uma ou duas varreduras de potencial a 50 mV.s^{-1} de $0,0$ até $-1,3$ V é suficiente para efetuar a reação de polimerização.

Fig.5.5.9. VC de um filme de ETRP (2) obtido a 10, 25, 50 e 100 mV.s^{-1} . No detalhe é mostrado gráfico de i_{pa} vs v . $\Gamma_{(\text{Ru})} = 4 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$. KNO_3 0.5 M.

O voltamograma típico do processo de eletropolimerização em CH_3CN é mostrado na Fig.5.5.8.(B). Nesse caso, picos de corrente com formato de sino e separação entre potenciais de pico menores que 50 mV foram obtidos. Além disso, os pré-picos adicionais são bem pouco intensos. Os filmes assim gerados são extremamente estáveis tanto em solução eletrolítica de CH_3CN quanto em solução aquosa, em que as características eletroquímicas são mantidas. O método de polimerização *in situ* proporciona condições de obtenção de filmes bastante espessos. O voltamograma cíclico de um eletrodo modificado com $\Gamma_{(\text{Ru})} = 4 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ ($= \Gamma_{(\text{ETRP})} = 1 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$) obtido em solução aquosa (Fig.5.5.9.) exibe um par de ondas com $E_{1/2} = 1,04 \text{ V}$, com i_p proporcional a v e forma de sino.

Fig.5.5.10. (A) Voltamogramas cíclicos de eletrodos de GC modificados com filmes polimerizados *in situ* (2) de ETRP registrados a 50 mV.s^{-1} . Os valores indicados na figura correspondem aos valores teóricos de $\Gamma \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ de complexos de rutênio ($= 4 \times \Gamma_{(\text{ETRP})}$). (B) Gráfico de $\Gamma_{(\text{eletroquímico})}$ versus $\Gamma_{(\text{teórico})}$ de diversos filmes de ETRP (2). A linha a 45° corresponde aos valores esperados. KNO_3 0.5 mol.dm^{-3} .

A corrente em potenciais superiores a E_p exibe um perfil difusional, porém a região é próxima do limite do eletrólito. A largura $\Delta E_{p,1/2} > 150$ mV também sugere que em filmes mais espessos a condutividade é diminuída. Em filmes de $\Gamma_{(Ru)} \sim 1 \times 10^{-9}$ mol.cm⁻², a curva voltamétrica assume forma de sino mais definida e $\Delta E_{p,1/2} \sim 110$ mV.

A Fig.5.5.10.(A) ilustra três voltamogramas registrados a 50 mV.s⁻¹ de filmes de diferentes concentrações superficiais. Os valores indicados nas curvas ($\times 10^{-9}$ mol.cm⁻²) correspondem aos valores teóricos, isto é, calculado a partir da quantidade de ETRP depositada sobre o eletrodo.

Com o aumento da concentração superficial, as separações entre E_{pa} e E_{pc} tornam-se maiores e a corrente difusional mais intensa em potenciais superiores a E_{pa} (Fig.5.5.10.(A)). No caso extremo, onde a concentração superficial esperada é de 5×10^{-8} mol.cm⁻² há uma discrepância grande entre as intensidades de pico i_{pa} e i_{pc} (Fig.5.5.10.(A)). Nesse caso, a limitação pela migração/difusão iônica dentro do material deve causar as distorções observadas.

A partir desse resultado pode-se verificar que o processo redox nos filmes espessos não pode ser explicado por uma simples limitação difusional, como introduzido na seção 5.2. (Fig.5.2.2.(A)). Além disso, as áreas sob as curvas voltamétricas dos filmes mais espessos não correspondem às concentrações superficiais esperadas.

No gráfico de $\Gamma_{(teórico)} \text{ vs } \Gamma_{(eletroquímico)}$, onde o $\Gamma_{(teórico)}$ foi obtido pelo cálculo a partir da quantidade de ETRP depositada no processo de formação do filme molecular e $\Gamma_{(eletroquímico)}$ foi obtido a partir das áreas sob as curvas voltamétricas, (Fig.5.5.10.(B)) estão plotados valores obtidos para vários filmes de ETRP (2). Verifica-se que os pontos estão sempre abaixo da reta diagonal

do gráfico, que corresponde aos valores esperados. Para filmes finos, os pontos se aproximam mais, mas o distanciamento se intensifica para filmes mais espessos.

No caso extremo do filme de $\Gamma_{(teórico)} = 5 \times 10^{-8}$ mol.cm⁻², a concentração obtida ($\Gamma_{(eletroquímico)} = 4 \times 10^{-9}$ mol.cm⁻²) é menos de 10 % do valor esperado e se aproxima da ordem de Γ dos filmes mais finos (Fig.5.5.10.(B)). Isso demonstra que não está havendo lixiviação do material eletroativo mas, no empacotamento do filme, quanto mais espesso é o filme, mais sítios inativos são gerados. A presença desses sítios isolados deve-se provavelmente à reticulação que dificulta o transporte iônico dentro do filme, limitando o mecanismo redox.

O resultado de espectroeletroquímica do filme obtido na região correspondente ao par de ondas em $E_{1/2} = 1,04$ V (Fig.5.5.11.) confirma a participação apenas dos complexos de $[Ru(5Cl-phen)_2Cl]^{2+/+}$ na reação.

Fig.5.5.11. Variações espectrais do filme de ETRP (2) na região de 0,8 a 1,25 V. Na figura inserida são mostrados os resultados de espectroeletroquímica da ETRP em solução de DMF na região de (figura superior) 1,0 a 1,14 V e (figura inferior) 1,50 a 2,10 V. Vide Fig.5.5.9.

A diminuição da absorbância na região de 500 nm (Fig.5.5.11.) corrobora o colapso da banda MLCT1 $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{phen}(\text{p}\pi^*)$. É visível a intensificação da banda Soret em 413 nm com a diminuição da banda em 500 nm. Isso sugere uma mistura significativa de níveis eletrônicos entre os complexos de $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}$ e o anel porfirínico (ver Cap. 6). A oxidação do anel porfirínico não foi observada até o limite de potencial do eletrólito aquoso. O mesmo resultado foi observado na espectroeletróquímica da ETRP em solução de DMF (Fig.5.5.11.(inserida)). Em solução, a oxidação do anel porfirínico ocorre em potenciais superiores a 1,5 V.

Fig.5.5.12. Curvas 3D dos gráficos Bode (A) $|Z|$ e (B) Φ em função do potencial DC aplicado sobre o filme de ETRP (2) $\Gamma_{(\text{Ru})} = 4 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$. Vide Fig.5.5.9.

O mecanismo redox de condução desses filmes de ETRP é bem ilustrado pelos gráficos 3D de Bode vs potencial (Fig.5.5.12.). O gráfico 3D de Bode $|Z|$ descreve um vale com o mínimo

correspondendo ao valor de $E_{1/2}$, dentro do erro experimental, onde as concentrações de espécies Ru^{II} e Ru^{III} são equivalentes e a mobilidade dos portadores de carga no mecanismo de *hopping* é máxima. Enquanto que no gráfico de Bode Φ vs potencial do filme de MnTCP/ZnTPPS (Fig.5.5.6.(B-C)) foi observado um máximo na região de $-0,8 < \log(f/\text{Hz}) < 3,0$ que se mantém em todos os potenciais (porém com alguns deslocamentos), no gráfico da Fig.5.5.12.(B) o máximo nessa região de frequência parece colapsar em potenciais correspondentes ao vale (Fig.5.5.12.(A)). A diferença de comportamento pode estar associada à presença de um mecanismo adicional de condução no primeiro caso, o qual é independente do processo redox dos complexos de $\text{Ru}_3\text{O}^{+/0}$.

5.6. Mecanismos de transporte de elétrons em filmes de porfirinas.

O mecanismo de percolação de carga em filmes redox foi introduzido na seção 5.2.. No caso de filmes de porfirinas eletropolimerizáveis ETRP, três mecanismos de condução (Fig.5.6.1.) possivelmente competem: (a) transferência eletrônica por esfera externa entre sítios de rutênio; (b) transferência de carga dos complexos de rutênio para o anel porfirínico e conseqüente propagação via estrutura π conjugada; e (c) transferência de carga do sítio de rutênio para o ligante periférico fenantrolina e conseqüente propagação (*electron hopping*) através da cadeia polimérica. A Fig.5.6.1. ilustra um quarto mecanismo (d) envolvendo transferência de elétrons por esfera externa entre os centros metálicos das metaloporfirinas.

Fig.5.6.1. Esquema ilustrando as possíveis vias de transporte de elétrons em filmes de porfirinas polimerizáveis; (a) transferência eletrônica por esfera externa entre sítios Ru (*through space*); (b) transferência de carga entre Ru e porfirina (*through bond*); (c) transferência de carga entre Ru e phen (*through bond*); e (d) transferência de carga entre metaloporfirinas (*through space*).

Fig.5.6.2. Modelos propostos para reações de transferência eletrônica entre um sítio de Ru^{II} doador (M_D) e Ru^{III} aceitador (M_A), mediadas por níveis π conjugados de ligantes ponte (B).

A transferência de carga por esfera externa (através do espaço) aparece como único mecanismo preponderante apenas em filmes de polímeros de cadeia saturada, pois a cadeia saturada não fornece estados energeticamente acessíveis como vias eficientes de transporte de elétrons. Na

realidade, sempre os mecanismos *through space* e *through bond* competem e no caso de polímeros saturados, a transferência *through bond* através de elétrons σ é muito pouco eficiente, prevalecendo processos colisionais ou tunelamento através do espaço. Por outro lado, moléculas contendo nuvens π

deslocalizadas, como porfirinas tendem a formar estruturas colunares que exibem alta condutividade quando dopadas. A pequena diferença de energia entre os níveis HOMO (π) e LUMO (π^*), $\sim 1,9$ eV, também fornece canais acessíveis através desses orbitais por onde a carga pode percolar. Além disso, tal como a porfirina, os níveis π^* dos ligantes ponte phen também fornecem estados acessíveis que podem ser utilizados pelos elétrons por onde o este pode atravessar.

O transporte de elétrons através de ligações (*through bond*) pode ocorrer por *superexchange* ou *hopping* (seção 1.6), tanto por transferência de elétrons através dos níveis π^* , quanto por transferência de uma vacância (*hole*) pelos níveis HOMO (π) dos ligantes ponte (Fig.5.6.2.). De qualquer maneira, o efeito final será o mesmo. Assim tanto os mecanismos (b) quanto (c) (Fig.5.6.1.) são importantes no caso dos filmes de ETRP.

Particularmente, o mecanismo (b) é favorecido pelas estruturas de pilhas de porfirinas e já foi atribuído em filmes gerados por ELSA de porfirinas ^[224] e porfirazinas ^[225]. Esse mecanismo deve ser preponderante em filmes gerados por evaporação de solvente (*drop cast*) (filmes 2 e 3), desde que estes formem estruturas colunares (cap. 4). Estruturas mais distorcidas (Fig.4.3.11.(1)) são esperadas quando, de uma até oito ligações C-C são formadas entre ligantes fenantrolina, gerando o filme polimérico. Isso deve impedir a disposição coplanar entre anéis porfirínicos, quebrando a estrutura colunar π e diminuindo a contribuição do mecanismo (b) no processo de transporte de elétrons. Por outro lado, a formação da cadeia polimérica tridimensional, com conexões relativamente rígidas que diminuem a possibilidade de transferência eletrônica pelo mecanismo (a), favorece a transferência mediada pelas pontes contendo anéis aromáticos. Consequentemente, a condução nos filmes gerados pela eletropolimerização direta (1) deve ser dominada pelo mecanismo (c).

Apesar dos mecanismos (b) e (c) (Fig.5.6.1.) envolverem pontes de mesma natureza eletrônica, o transporte de carga via mecanismo (b) deve ser mais eficiente devido a estrutura conjugada π . O transporte via cadeia polimérica deve ser prejudicada pois os ligantes phen conectados por ligações C-C não devem ser coplanares (ver modelagem da Fig.4.3.11(1)) e a comunicação eletrônica é portanto prejudicada. O mesmo ocorre com o ângulo de ligação entre os resíduos piridil e o plano do anel porfirínico.

De modo a obter informações mais precisas sobre a condutividade desses filmes, experimentos de EIS foram efetuados. Nas Fig.5.6.3.(B) e 5.6.4.(A-B) são mostrados diagramas de Nyquist registrados a 0,97 V de filmes de ETRP, monomérico (3), e polimerizados (1) e (2), respectivamente. Esse potencial é próximo ao $E_{1/2}$ (mesmo valor para os três filmes) em que os filmes estão parcialmente oxidados. Considerando que as condições experimentais são as mesmas para as amostras, as diferenças obtidas na impedância refletem as diferenças nos mecanismos envolvidos. É fácil perceber uma grande discrepância nas impedâncias desses filmes pela escala dos eixos dos gráficos de Nyquist. A constante de difusão eletrônica (D_e) que é um parâmetro útil para quantificar a condutividade desses filmes redox pode ser obtida pela relação da Eq.5.6.I. ^[226].

$$D_e = \frac{d^2}{R_e C_{low}} \quad (\text{Eq.5.6.I}),$$

onde d corresponde a espessura do filme, R_e é a resistência eletrônica e C_{low} é a capacitância de baixa frequência.

Os parâmetros R_e e C_{low} são relacionados a componentes da linha de transmissão finita ^[226,227] (seção 5.3) do circuito equivalente utilizado como modelo para descrever esses filmes de porfirinas tetra-rutenadas. Os componentes desse circuito hipotético são correlacionados a fenômenos físicos reais e podem ser

extraídos diretamente do espectro de impedância. R_e pode ser obtido da diferença da extrapolação dos segmentos (R_{low}) e (R_{high}) no eixo da componente real (Z_{Re})^[201,228,229], indicado no diagrama da Fig.5.6.3.(B). A relação (Eq.5.6.II.) é uma aproximação válida quando a resistência iônica é desprezível, isto é $R_e \gg R_i$, e a linha de transmissão é descrita por uma única via, como mostrado na Fig.5.3.4.(A). C_{low} pode ser obtido pelo coeficiente angular do gráfico de $-Z_{Im}$ vs ω^{-1} em região de baixa frequência (Fig.5.6.3.(C)), como indicado na Eq.5.6.II:

$$R_e = 3(R_{low} - R_{high}) \quad (\text{Eq.5.6.II})$$

$$-Z_{Im} = \frac{1}{C_{low}\omega} \quad (\text{Eq.5.6.III})$$

O diagrama de Nyquist do filme molecular (3) mostrado na Fig.5.6.3.(B) é

típico de uma linha de transmissão e as relações acima podem ser utilizadas sem restrições. Entretanto, pode-se notar que os espectros dos filmes polimerizados (Fig.5.6.4.) afastam-se significativamente e a contribuição de um circuito do tipo Randles é notável. De qualquer modo, a região de alta frequência não é bem descrita como um semi-círculo e foi aproximado para uma reta de caráter difusional.

A determinação da espessura desses filmes, com uma precisão aceitável, não é um procedimento trivial. A espessura do filme foi estimada a partir das concentrações superficiais Γ , obtidas através das áreas sob as curvas voltamétricas, e da dimensão da $[H_2(4-TPyP)\{Ru(5-Clphen)_2Cl\}_4]^{4+}$, considerando que elas estão distribuídas homogeneamente sobre a superfície do eletrodo e que todos os sítios de rutênio são eletroativos.

Fig.5.6.3. (A) VC de um filme monomérico (3) de ETRP. $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. KNO_3 $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$. (B) Diagrama de Nyquist do mesmo filme registrado a $0,97 \text{ V}$. No gráfico são indicadas as leituras dos valores de R_{low} e R_{high} . (C) Gráfico de $-Z_{Im}$ vs ω^{-1} correspondente. (D) Gráfico de C_{low} e $D_e C_m^2$ em função do potencial.

Fig.5.6.4. Diagramas de Nyquist obtidos a 0,97 V para os filmes de ETRP (A) polymerizado diretamente pelo método (1) e (B) polymerizado *in situ* (2). Nas figuras inseridas estão os gráficos de $-Z_{im}$ vs ω^{-1} correspondentes. Vide Fig.5.6.3.

Fig.5.6.5. Endentações efetuadas por AFM de contato em filmes de ETRP. (A) um filme fino e (B) filme mais espesso gerado por (1). Na inserção é mostrada uma seção de corte da região onde foi feita a endentação.

Uma molécula de ETRP foi estimada por cálculo semi-empírico como tendo 12 Å de espessura e 25 Å de lado. A distância entre duas porfirinas numa estrutura colunar (Fig.4.3.11.(3)) foi estimada a 4 Å, considerando que elas estão numa configuração estrela (uma molécula está a 45° em relação as moléculas acima e abaixo). Considerando um filme de $\Gamma = 4 \times 10^{-9}$ mol.cm⁻², a espessura calculada é de aproximadamente 300 Å. O filme polymerizado (1) deve ser mais espesso para uma mesma concentração superficial devido a forma de empacotamento ser menos

eficiente (cap. 4). De fato, foram obtidas espessuras da ordem de 400 Å (Fig.5.6.5.) para filmes obtidos pelo método (1), apesar da concentração estimada (por meio da absorbância do filme) ser próxima dos outros filmes.

Endentações foram efetuadas por meio de AFM de contato de modo a medir as espessuras dos filmes. As endentações foram feitas pela remoção mecânica do material porfirínico sobre ITO, geradas pela varredura sobre uma região com uma sonda de alta razão de aspecto, aumentando-se a frequência

e diminuindo-se os valores de ganho. A Fig.5.6.5 ilustra imagens obtidas em regiões em que foi efetuado o procedimento descrito acima. Pode-se verificar que a remoção do material é efetuada pela sonda, mas esse se deposita nas bordas do buraco, diferentemente de outros casos em que o material deve ficar adsorvido no tip^[177,230].

O empacotamento menos eficiente dos filmes gerados por (1) significa que a distância média Ru-Ru é maior no caso (1). De fato, a distância entre sítios de rutênio vizinhos nos dímeros formados por empilhamento π e ligados covalentemente (Fig.4.3.11.) foram estimados como sendo $\delta_{(3)} = 9$ e $\delta_{(1)} = 13$ Å, por cálculos MM/ZINDO.

Como os filmes são bastante rugosos e devido a dificuldade de determinação da espessura dos filmes com acuidade aceitável, os valores de constante de difusão eletrônica são reportados aqui como $D_e C_m^2$, como sugerido por Pickup *et alli*^[229], em que C_m é a concentração de sítios eletroativos no material e é função de Γ pela relação da Eq.5.6.IV:

$$C_m = \frac{\Gamma}{d} \quad (\text{Eq.5.6.IV})$$

Os valores calculados de $D_e C_m^2$ para os filmes de ETRP estão indicados na Tabela 5.6.1.

Tabela - 5.6.1. Valores de $D_e C_m^2$ obtidos para os filmes de ETRP.

Filme	$D_e C_m^2 \times 10^{-17} / \text{mol}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$
polimerizado (1)	0,0042
<i>in situ</i> (2)	6,8
molecular (3)	15

Na Fig.5.6.3.(D) são plotados os valores de C_{low} e $D_e C_m^2$ em função do potencial. A componente C_{low} descreve muito bem o comportamento de condução redox dos filmes, onde a curva gaussiana tem um máximo correspondente ao valor de $E_{1/2}$ (Fig.5.6.3.(A)). Por outro lado, os valores de $D_e C_m^2$ calculados na região sob a curva gaussiana são praticamente constantes.

Os valores de $D_e C_m^2$ para os filmes (2) e (3) mostram uma tendência, sugerindo uma maior presença de estruturas colunares π conjugadas, onde o mecanismo de transporte de elétrons (b) se torna importante e deve ser responsável pela maior mobilidade das cargas. Na verdade, o valor de $D_e C_m^2 = 1,5 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ é coincidente ao reportado previamente para o filme ELSA de CoTRP/ZnTPPS ($D_e C_m^2 = 1,4 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$)^[224], o qual foi obtido a partir de dados de cronoamperometria transiente. Isso é um forte indício da similaridade da estrutura de empacotamento nesses filmes. O decréscimo no valor de constante de difusão do filme (2) deve-se provavelmente a quebra da estrutura de pilhas, devido a formação da ligação covalente entre os ligantes periféricos. É importante enfatizar que estas diferenças na difusão de elétrons devem-se exclusivamente ao método de deposição do filme de ETRP.

Os valores encontrados para os filmes de porfirinas ETRP são cerca de três ordens de grandeza inferiores aos dos filmes poliméricos de rutênio e ósmio benzoimidazol e pirazina, descritos por Pickup *et alli*^[229]. Nesse caso, as distâncias entre os sítios metálicos são menores e há uma maior conjugação entre os níveis π^* da cadeia polimérica, intensificando a contribuição do mecanismo ressonante de *superexchange*^[228,229].

A constante de difusão eletrônica também é definida pela equação de Andrieux-Savéant-Laviron^[208], como indicado na Eq.5.6.V:

$$D_e = \theta k \delta^2 C_m \quad (\text{Eq.5.6.V.}),$$

em que k é a constante de auto-troca no material imobilizado, δ é a distância média entre os sítios redox, C_m tem mesmo significado que antes e θ é um parâmetro geométrico [231]. Para um material em que a difusão do elétron é tridimensional, θ é igual a 1/6. A partir dos resultados do filme molecular (3) e considerando $C_m = 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ para uma estrutura de empilhamento π , a magnitude da constante de auto-troca foi estimada como $k = 10^7 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$. O valor encontrado é pelo menos duas ordens de grandeza menor que o valor típico para complexos de rutênio polipiridínicos em solução [133] (Tabela 1.6.1.), porém é coincidente a valores descritos para outros filmes de rutênio bipyridina [232]. Essa diminuição no valor de k é aceitável, considerando que o parâmetro reorganizacional de esfera externa (λ_o , seção 1.6.) para reação no sólido, que leva em conta as energias reorganizacionais dos momentos de dipolo e polarizabilidade da esfera ao redor do sítio redox, possuir um valor muito maior que o correspondente para a reação em solução.

O mesmo procedimento para cálculo da constante de difusão foi efetuado para o filme ELSA de MnTCP/FeTPPS (Fig.5.6.6.), em que foi obtido valor de $D_e C_m^2 = 2,3 \times 10^{-15} \text{ mol}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$, o qual é uma ordem de grandeza superior ao do par CoTRP/ZnTPPS. O tipo de empacotamento nos filmes de MTCP é o mesmo que dos filmes de MTRP, preparados por ELSA. Porém, nesse caso, os clusters de rutênio são mais volumosos, o que deve proporcionar uma maior aproximação dos sítios redox e com isso favorecer o mecanismo de transferência eletrônica por esfera externa (mecanismo (a) – Fig.5.6.1.). No entanto, nos gráficos 3D de Bode Φ (Fig.5.5.6.(B-C)) é observado um máximo, ao qual é associada uma capacitância que varia pouco com o potencial. Isso sugere que o mecanismo redox não é o único mecanismo que predomina nesses filmes, mas provavelmente, um alta grau de acoplamento

de elétrons π da porfirinas deve estar favorecendo uma alta condução por tunelamento, competindo com o mecanismo de *hopping*.

Fig.5.6.6. (A) Diagrama de Nyquist do filme ELSA de MnTCP/FeTPPS registrado a 0,08 V. (B) Gráfico de $-Z_{im}$ vs ω^{-1} correspondente. Vide Fig.5.5.4.

O papel do mecanismo (d) da Fig.5.6.1. no transporte de elétrons foi explorada num filme ELSA de MnTRP/MnTPPS. Pelos resultados obtidos por EIS do filme de MnTCP/FeTPPS (Fig.5.5.6.), a transferência eletrônica entre as metaloporfirinas tem uma contribuição muito pouco significativa na condução global do filme.

No caso do filme de MnTRP/MnTPPS, os potenciais redox das $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}/\text{Mn}^{\text{II}}\text{P}$ são praticamente equivalentes em solução. Além disso, o potencial de oxidação dos complexos de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ é bem positivo e sua contribuição não interfere nas medidas de EIS próximas a 0,0 V. As Fig.5.6.7.(B-C) ilustram os gráficos 3D de Bode em função

do potencial, onde não foi observado variações significativas na impedância total ($|Z|$, Fig.5.6.7.(B)) na região do par $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}/\text{Mn}^{\text{II}}\text{P}$.

Foram observadas apenas pequenas variações na região de baixa frequência (Fig.5.6.7.(C)), devido a troca de íons com o eletrólito suporte. O diagrama de Nyquist da Fig.5.6.7.(A) corresponde à medida em $-0,12$ V, potencial do vale dos espectros de Bode $|Z|$ e Bode Φ . Na Fig.5.6.7.(A) é observado um semi-círculo com diâmetro da ordem de $4 \times 10^5 \Omega$, demonstrando que o mecanismo de

transporte via as metaloporfirinas é muito pouco significativo, apesar da orientação coplanar das metaloporfirinas no empacotamento e pequena distância entre os sítios redox ($\delta \sim 4 \text{ \AA}$).

A mudança de estado redox na $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}/\text{Mn}^{\text{II}}\text{P}$ é d^4/d^5 numa configuração de spin alto. Com isso, a adição de um elétron nos orbitais e_g promove uma alta barreira energética associada a λ_i , e conseqüentemente se torna responsável pela baixa cinética de transferência eletrônica.

Fig.5.6.7. (A) Diagrama de Nyquist registrado a $-0,12$ V de um filme de $\text{MnTRP}/\text{MnTPPS}$ imobilizado sobre GC. Curvas 3D de Bode (B) $|Z|$ e (C) Φ em função do potencial para o mesmo filme. KNO_3 $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$.

Capítulo 6

6. Propriedades fotoeletroquímicas dos filmes de porfirinas supramoleculares

6.1. Visão geral

A conversão de energia solar é uma das mais importantes tecnologias para se obter energia limpa no futuro. Com isso, as células fotoeletroquímicas representam uma tecnologia de grande importância e expectativa.

As células fotoeletroquímicas [28,233,234] são simples na construção, normalmente constituídas de dois eletrodos, um metálico e outro semicondutor, imersos numa solução eletrolítica. Essas células encontram-se na fronteira entre as células fotovoltaicas, baseadas em junções *p-n* e restritamente voltados à conversão de luz em eletricidade, e sistemas fotossintéticos (naturais ou artificiais) voltados ao armazenamento da energia na forma química.

A diferença básica no mecanismo entre essas duas classes é que enquanto nas células fotovoltaicas, a espécie portadora de carga gerada pela incidência de um fóton encontra-se em estados altamente deslocalizados, isto é, na banda de condução do semi-condutor, no sistema fotossintético natural, a absorção do fóton gera um elétron excitado que é transferido por *hopping* de uma espécie a outra direcionado por gradiente de potencial definido. As células fotoeletroquímicas podem ser encaradas como dispositivos híbridos, que podem ser construídos para produzir eletricidade ou armazenar energia na forma química, ou ambos.

Fig.6.1.1. Curvas de poços potenciais ilustrando um processo de transferência eletrônica fotoinduzida.

Em células fotoeletroquímicas, a absorção de luz ocorre na junção semicondutor/ solução gerando o par elétron/ buraco que, através do processo de separação leva a conversão de energia.

Na Fig.6.1.1. está ilustrado um esquema de diagrama de poços de potencial de uma reação de transferência eletrônica fotoinduzida. A eficiência da reação depende da cinética da transferência eletrônica e dos processos de decaimento. De maneira análoga, em semicondutores ou polímeros redox, mesmo que fótons sejam absorvidos eficientemente e essa absorção gere espécies portadoras de carga, esses portadores devem mover-se rapidamente (através do sólido semicondutor, através de reações de transferência eletrônica, *hopping*, etc.) de modo a gerar fotocorrente. Se um material for muito resistivo, a energia absorvida será

perdida no processo de percolação de carga através do material, e o portador de carga provavelmente não atingirá os contatos elétricos.

6.2. Comportamento fotoeletroquímico de filmes de ETRP suportados em ITO

Quando um filme de ETRP, na sua forma molecular ou polimérica, depositado sobre ITO é colocado em contato com uma solução eletrolítica saturada com O_2 , uma junção fotorresponsiva é formada. Em todos os casos, com a incidência de luz foi observada uma fotocorrente catódica, indicando que o material porfirínico possui um comportamento de semicondutor tipo *p*. A incidência de luz induz a redução do O_2 , que possui o papel de aceitador de elétrons, e gera uma vacância localizada na interface filme/solução. A vacância deve se difundir através do material até atingir a interface Filme/ITO para ser coletado e gerar fotocorrente. Se esse processo for lento, a probabilidade da reação de recombinação será aumentada e conseqüentemente a eficiência do processo de separação de cargas será diminuída. Desse modo, os espectros de fotoação, j vs λ (j é a densidade de fotocorrente e λ o comprimento de onda do fóton incidente), dos filmes de ETRP fornecem informações da contribuição dos cromóforos no processo fotoeletroquímico global.

Na Fig.6.2.1. foram plotados os espectros de absorção de eletrodos de ITO modificados com filmes de ETRP e os respectivos espectros de fotoação obtidos em contato com solução saturada com O_2 e potencial aplicado $E = 0,0$ V.

O espectro de fotoação do filme molecular (3) de ETRP é bastante similar ao espectro de absorção (Fig.6.2.1.(3)), exibindo máximos correspondentes às bandas Soret e

quatro bandas Q (429, 521, 563, 600 e 655 nm, respectivamente) com pequenos desvios. A banda larga por volta de 500 nm é consistente com a banda MLCT1 $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow phen(p\pi^*)$. O cálculo semi-empírico ZINDO/S prevê também nessa mesma região transições MLCT para níveis anti-ligante da porfirina e resíduo piridínico, $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow Porph(p\pi^*)$ e $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow py-Porph(p\pi^*)$, respectivamente, provavelmente responsável pelo alargamento da banda nessa região. A banda pouco intensa observada no espectro de foto-ação na região de 385 nm é coerente com a transição MLCT2 $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow phen(p\pi^*)$ e a atribuição foi suportada pelo cálculo (Fig.6.2.2.). A diferença nas intensidades relativas entre a banda Soret e as bandas mais próximas do infra-vermelho nos espectros de absorção e fotoação deve-se provavelmente ao maior espalhamento dos fótons de maior energia.

Comparando o comportamento dos espectros de fotoação e de absorção da Fig.6.2.1. uma tendência pode ser notada. A contribuição das transições centradas no anel porfirínico torna-se menor enquanto a das transições MLCT aumenta em função da diminuição da interação π no material porfirínico (ver caps 4 e 5). Isso é facilmente percebido comparando-se as intensidades das bandas Q da porfirina em 655 nm e MLCT2 em 385 nm.

A tendência dos espectros da Fig.6.2.1. ilustra claramente a dependência da fotocorrente com o mecanismo de transporte de elétrons (seção 5.6). Em filmes contendo estruturas de empilhamento π , as transições localizadas no anel porfirínico contribuem significativamente para a fotocorrente, porém conforme é diminuída a estrutura estendida, como no filme polimérico (1), os estados excitados localizados na porfirina tendem a decair, enquanto que a comunicação através da cadeia polimérica garante que as transições do tipo MLCT $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow (p\pi^*)$ continuem contribuindo para a fotocorrente.

Fig.6.2.1. Espectros de fotoação e de absorção dos filmes de ETRP molecular (3), polymerizados *in situ* (2) e diretamente da solução (1). $E = 0,0$ V. $O_{2(sat)}$ utilizado como aceitador de elétrons.

Os perfis dos espectros de fotoação dos filmes (2) e (3) são similares, porém uma diminuição significativa de eficiência no primeiro caso em relação ao (3) é constatada, considerando que a absorbância em 500 nm do filme (2) é $Abs = 0,25$ e a $j \sim 1,0 \mu A.cm^{-2}$ e do filme (3) $Abs = 0,20$ e $j \sim 1,25 \mu A.cm^{-2}$ (Fig.6.2.1.). Essa diminuição pode estar associada a uma diminuição de interação π devido a quebra parcial da estrutura colunar em função da formação da rede polimérica. No entanto, apenas a diminuição na condutividade não explica totalmente o comportamento, pois uma eficiência mais alta ($j_{(500nm)} \sim 1,25 \mu A.cm^{-2}$) foi observada para o filme menos condutor (1). Assim, podem estar envolvidos sítios que atuam como armadilhas que intensificam os processos de decaimento e recombinação.

Um aspecto importante é a largura da banda Soret nos espectros de absorção da Fig.6.2.1. A largura da banda reflete a interação π entre os anéis porfirínicos no

material empacotado. É visível a diminuição na largura do espectro de (2) em relação a (3), indicando uma considerável diminuição da interação π e quebra do empilhamento. O espectro do filme (1) possui uma largura de banda Soret próxima ao da porfirina em solução (Fig.6.2.2.), indicando que na polimerização direta da solução o empacotamento não leva a um empilhamento π (seção 5.5.).

As atribuições das transições envolvidas na fotocorrente foram suportadas por cálculo semi-empírico ZINDO/S para o complexo isolado de ETRP. O resultado indicou que o HOMO é centrado nos complexos de $Ru(5-Clphen)_2$ e o LUMO no anel porfirínico, corroborando os dados obtidos por eletroquímica. A partir do cálculo pode-se prever transições Soret, Q_x e Q_y , além de transições MLCT $Ru(d\pi)$ para fenantrolina, piridilporfirina e porfirina inclusive, que provavelmente é responsável pelo alargamento da banda em 500 nm. A partir das energias (E_i) e respectivas forças do oscilador (f_i), pode-se calcular a absorvidade molar (ϵ) para cada comprimento de onda do espectro teórico da ETRP (Fig.6.2.2.), como indicado na Eq.6.2.I. [235].

$$\epsilon_{(E)} = \sum_{(i)} a_i \exp\left(\frac{-2.773(E - E_i)^2}{\Delta_{1/2}^2}\right)$$

$$a_i = \frac{2.174 \times 10^9 f_i}{\Delta_{1/2}}$$

(Eq.6.2.I.),

onde a somatória é feita sobre todas as transições com energias E_i (cm^{-1}). Foi utilizado um valor fixo de $\Delta_{1/2} = 3000 cm^{-1}$, que corresponde a largura de banda a meia altura, para todas as transições.

O espectro calculado (Fig.6.2.2.) é consistente com o experimental, considerando o nível do cálculo semi-empírico. No espectro calculado pode-se observar os máximos correspondentes às

bandas Soret e MLCT2 em 361 e 300 nm respectivamente. A banda larga em 469 nm corresponde às transições MLCT's aos níveis π^* da phen, py-Porph e Porph.

Fig.6.2.2. Espectros de absorção experimental e calculado por ZINDO/S para o complexo $[H_2(4-TPyP)\{Ru(5-Clphen)_2Cl\}_4]^+$ (ETRP). O espectro teórico foi calculado pela Eq.6.2.I., utilizando largura de banda de 3000 cm^{-1} , fixa para todas as transições. A curva final foi dividida por 7×10^6 para estar na mesma escala do gráfico.

Experimentos adicionais de fotoeletroquímica foram conduzidos com fonte de luz policromática (100 mW.cm^{-2}). Como pode ser observado na Fig.6.2.3.(A) a intensidade da fotocorrente catódica aumenta rapidamente alcançando um patamar quando a célula é irradiada. No filme suportado sobre ITO em contato com a solução saturada com O_2 forma-se uma região de carga espacial [236-238]. O potencial de banda plana (E_{fb}) pode ser determinado pelo segmento da curva de j^2 vs E (Fig.6.2.3.(B)) que toca o eixo do potencial, como é indicado pela Eq.6.2.II [237].

$$j^2 = 2e \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \alpha^2 I_0}{N} \right) (E - E_{fb})$$

(Eq.6.2.II),

onde e é a carga do elétron, ε_0 é a permissividade do vácuo, ε é a constante dielétrica do material na região de depleção, I_0 é a intensidade de luz incidente, α o coeficiente de absorção do material e N a densidade de portadores de carga.

O potencial de banda plana corresponde ao potencial em que a força motriz da reação é zero, os potenciais químicos da solução e do material semiconductor se emparelham e não há fotocorrente. Conseqüentemente, uma relação linear do quadrado da corrente limite em função do gradiente de potencial na região de carga espacial (Fig.6.2.3.(A)) é observada. Desse modo, o resultado depende apenas da estrutura eletrônica do material empregado e o tipo de empacotamento e condutividade não deve influenciar o valor de E_{fb} , mas apenas a inclinação da reta. De fato, o mesmo valor de $E_{fb} = 0,28\text{ V}$, dentro do erro experimental, foi obtido para os três filmes de ETRP.

Fig.6.2.3. (A) Densidade de fotocorrente registrada durante o experimento de fotocronoamperometria de um filme de ETRP (1) sobre ITO em contato com solução eletrolítica saturada com O_2 . $E = 0,0\text{ V}$. (B) Gráfico dos quadrados da fotocorrente versus potencial aplicado, gerado a partir dos dados obtidos com experimentos dos filmes (1) e (2).

De acordo com o modelo acima, a junção ETRP/solução pode ser descrita pela equação de Mott-Shottky ^[239] (Eq.6.2.III) e E_{fb} pode ser obtido do gráfico de C_{sc}^2 vs E , em que C_{sc} é a capacitância associada à região de carga espacial. Para tanto, deve-se assumir que C_{sc} é muito menor que as demais capacitâncias do sistema ITO/ETRP, definindo a impedância total. Nesse caso, o segmento que toca o eixo do potencial é igual a $E_{fb} + kT/e$. No entanto, o modelo carrega incertezas maiores que o de Butler (Eq.6.2.II) ^[237,239]. De qualquer modo, é possível se determinar C_{sc} diretamente do voltamograma AC ^[240,241], como mostrado na Eq.6.2.IV:

$$C_{sc}^{-2} = \left(\frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N A^2} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{Eq.6.2.III})$$

$$C_{sc} = \frac{I_c}{2\pi f V_{rms}} \quad (\text{Eq.6.2.IV}),$$

onde I_c é a corrente capacitiva do voltamograma AC, f é a frequência e V_{rms} a amplitude aplicada no sinal AC.

Nesse caso, a partir dos dados experimentais, as impedâncias dos filmes podem ser explicitadas e os resultados podem diferir do obtido pela Eq.6.2.II. De fato, $E_{fb} = 0,10$ e $0,34$ V foram encontrados para os filmes (1) e (2), respectivamente. Isso sugere que as diferenças de condutividade dos filmes não podem ser descartadas no caso dos filmes de ETRP, porém é mais provável que as diferenças se devam às incertezas do método.

A partir da Eq.6.2.III pode-se obter também o parâmetro N , densidade de portadores de carga na região de depleção. N é uma constante e está relacionada com a espessura da camada de depleção ^[237], como indicado pela Eq.6.2.V.

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon \varepsilon_0 E}{eN}} \quad (\text{Eq.6.2.V}),$$

onde W é a espessura da camada de depleção,

ε , ε_0 , e e E possuem mesmo significado que anteriormente.

Altas concentrações de portadores de carga resultam em camadas de depleção mais finas e portanto a eficiência quântica diminui. Por outro lado, baixas concentrações de portadores de carga aumentam a espessura da camada de depleção, porém aumentam também a resistência ôhmica. Assumindo que a constante dielétrica do filme seja da ordem de 10, o valor estimado da concentração de portadores é $N = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $W = 10 \text{ nm}$. A magnitude encontrada para N é da mesma ordem que de outros filmes semicondutores poliméricos ^[239,241] e duas ordens de grandeza maior que para o WO_3 ($N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) ^[237].

Em semicondutores, onde a mobilidade dos portadores de carga é baixa, o tempo de vida do portador de carga pode ser determinado pela difusão. Assim, no limite do controle difusional, a extensão da camada de difusão pode ser descrita pela Eq.6.2.VI:

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_e} \quad (\text{Eq.6.2.VI}),$$

τ_e é o tempo de vida e D_e é a constante de difusão eletrônica (seção 5.6).

Na tabela 6.2.1. estão os valores estimados de τ_e para os filmes de ETRP, em que para o cálculo foram considerados os valores de D_e da tabela 5.6.1., $C_m = 10^{-4}$ e $10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ para (1) e (2,3), respectivamente, e $L_e = 0,1 W$ ^[237]. Os tempos de vida são bastante longos, mesmo para o filme molecular (3), que é de ms. Em silício, os tempos de vida são da ordem de μs ^[242]. Esses tempos de vida bastante longos podem estar associados à assimetria observada nas curvas cronoamperométricas, como mostrado na Fig.6.2.3.. Pode-se verificar que após desligar a fonte de irradiação há um decréscimo brusco da fotocorrente seguido de uma curvatura de caráter difusional perceptível na escala de tempo do experimento. A intensidade da curvatura é diferente de quando a fonte de irradiação é

ligada e a corrente se aproxima do patamar máximo de fotocorrente. Com tempos de vida suficientemente longos, mesmo após desligar a fonte, ainda pode haver pares de elétrons e vacâncias que podem atingir os contatos elétricos produzindo corrente.

Tabela - 6.2.1. Valores estimados de tempo de vida do portador de carga minoritário em filmes de ETRP.

Filme	τ_e / s
polimerizado (1)	2
polimerizado <i>in situ</i> (2)	1×10^{-2}
molecular (3)	6×10^{-3}

Um diagrama simples que descreve a junção ETRP/solução é ilustrado na Fig.6.2.4.. O valor de potencial de banda

plana E_{fb} utilizado foi obtido pela Eq.6.2.II e os valores do HOMO e LUMO foram retirados dos dados de VC da ETRP imobilizada em Pt em solução eletrolítica de CH_3CN (Fig.5.5.8.(B)). A conversão dos valores para escala absoluta, referente ao vácuo, foi feita considerando o potencial absoluto $E = -4,5 \text{ eV}$ ^[243] para a reação H^+/H_2 e utilizando a função trabalho do par O_2/O_2^- reportada por Wöhrle *et alli* ^[244].

A diferença entre HOMO-LUMO (E_{0-0}) baseado nos dados eletroquímicos é de 1,7 eV e corresponde aos orbitais $\text{Ru}^{\text{II}}(d\pi)$ e porfirina ($p\pi$). No entanto, o processo fotoeletroquímico envolve transições ópticas e pode ser mais apropriado considerar apenas as transições eletrônicas envolvidas. Nesse caso, a diferença entre HOMO-LUMO pode ser obtida através dos espectros de absorção e emissão da ETRP em CH_3OH (Fig.6.2.5.). Deste modo, E_{0-0} é determinado pela banda de absorção de mais baixa energia coincidente a banda de emissão de mais alta energia, no caso correspondendo a transição $Q_{x(0,0)}$ em 650 nm ($E_{0-0} = 1,9 \text{ eV}$).

Fig.6.2.4. Diagrama de energia de um filme de ETRP em contato com uma solução eletrolítica contendo O_2 como aceitador de elétrons, construído a partir dos resultados experimentais (esquerda); Diagrama de orbitais moleculares gerado por Zindo/S (centro); densidade de carga ilustrando um dos HOMO centrado em um complexo de $\text{Ru}(\text{5-Clphen})_2\text{Cl}$ e o LUMO centrado no anel porfirínico (direita).

Essa transição envolve um orbital centrado no anel porfirínico que se localiza a 0,2 eV abaixo do HOMO, e o primeiro estado desocupado LUMO (π^*). A energia do par O_2/O_2^- está apenas 0,05 eV abaixo do LUMO, correspondendo a uma baixa força motriz para a reação de transferência eletrônica do estado excitado para o O_2 , o qual deve ser responsável pela relativa baixa eficiência no processo fotoeletroquímico.

Na Fig.6.2.4. é mostrado também o diagrama MO da ETRP gerado por ZINDO/S e a densidade de carga do HOMO[#] e do LUMO, os quais corroboram os resultados experimentais.

Fig.6.2.5. Espectros de absorção e emissão da ETRP em CH_3OH $\lambda_{exc.} = 548$ nm.

6.3. Células fotoeletroquímicas baseadas em filmes de TiO_2 nanocristalinos sensibilizados com ETRP

A porfirina eletropolimerizável pode ser empregada como material semiconductor em junções fotoresponsivas (seção 6.2.) e

[#] Pelo cálculo de ZINDO/S, o HOMO é desdobrado em quatro orbitais de energias muito próximas, cada um centrado em um complexo de rutênio da ETRP.

também como sensibilizador de TiO_2 nanocristalino em células fotoeletroquímicas de Grätzel [25]. A modificação do material nanoparticulado foi efetuada de duas maneiras, a primeira corresponde à deposição usual do sensibilizador (ETRP) na forma monomérica por meio da adsorção. Isso foi realizado deixando-se o eletrodo de $SnO_2:F^-/TiO_2$ imerso por 24 h numa solução da ETRP em CH_3OH . A segunda estratégia consistiu em depositar o material por eletropolimerização, a partir de diversas varreduras de potencial na faixa de 0,0 até -1,3 V, de modo a reduzir os ligantes 5-Clphen (Fig.6.3.1.).

Fig.6.3.1. (*tracejada*) Voltamograma linear de um eletrodo de $SnO_2:F^-$ modificado com filme de TiO_2 nanocristalino, indicando potencial de abertura de condução (CB) $\sim -0,5V$. A curva foi multiplicada por 4 para melhor visualização na escala do gráfico. (*linha cheia*) Voltamograma cíclico do eletrodo de $SnO_2:F^-$ modificado com filme de TiO_2 nanocristalino na presença de ETRP 1×10^{-4} mol.dm⁻³ em DMF em que a faixa de potencial atinge o potencial de polimerização.

O voltamograma do eletrodo de TiO_2 em solução eletrolítica de DMF indica que o material passa a conduzir em potenciais inferiores a -0,5 V, que corresponde a energia da banda de condução (CB) do semiconductor. Esse valor é coerente com dados descritos na literatura [28]. No entanto, pode-se observar um início da corrente faradaica por volta de -0,2 V. Isso se deve provavelmente às espécies em diferentes sítios, com energias na região proibida (*band*

gap) associadas aos estados de superfície (*surface states*).

O potencial de redução dos ligantes 5-Clphen ocorre em potenciais mais negativos que o do início da banda de condução do TiO_2 , possibilitando a deposição redutiva sobre a superfície do óxido. O voltamograma correspondente (Fig. 6.3.1.) mostra um pico catódico em $-0,9 \text{ V}$ e uma corrente difusional até $-1,3 \text{ V}$. Após esse procedimento, a superfície do óxido foi recoberta, adquirindo coloração alaranjada bastante intensa.

Na Fig.6.3.2. é mostrada uma imagem SEM de um filme de TiO_2 . Pode-se verificar a formação de aglomerados de partículas da ordem de 100-200 nm. A superfície é bastante irregular nessa escala, o que favorece a formação de estados de superfície ou estados de energia localizados entre os limites da banda de condução (CB) e de valência (VB).

Fig.6.3.2. Imagem SEM de um filme de TiO_2 nanocristalino suportado sobre filme de $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}^-$.

As eficiências de fotocorrente das células de Grätzel foram testadas na região de 430 a 600 nm. Nesses dispositivos foi observado um comportamento reverso aos observados anteriormente (seção 6.2.), indicado por fotocorrentes anódicas geradas pela injeção de elétrons da ETRP para o TiO_2 , caracterizando um comportamento de semicondutor tipo *n*. A eficiência foi quantificada pelo IPCE (*Incident Photon to*

Current Conversion Efficiency) que é definido pela Eq.6.3.I [26].

$$\text{IPCE} = 1250 \frac{J_{sc}}{\lambda \phi} \quad (\text{Eq.6.3.I}),$$

onde λ é o comprimento de onda, J_{sc} é a densidade de fotocorrente em curto circuito e ϕ o fluxo de fótons.

O gráfico de IPCE *versus* λ da célula contendo ETRP adsorvida exibe um ombro por volta de 440 nm, coerente com a banda Soret, e algumas flutuações na região acima de 550 nm, sugerindo a participação das bandas Q. Em contraste, a célula contendo ETRP polimerizada exibe uma maior eficiência na região de 500 nm, consistente com a contribuição das bandas MLCT's. A alta intensificação na região do UV deve-se à contribuição do TiO_2 .

Normalmente, a sensibilização do TiO_2 efetuada por multicamadas não é mais eficiente que por uma monocamada. Apesar de aumentar a absorção de fótons, devido aos cromóforos não estarem em contato direto com o semicondutor, a energia é perdida provavelmente por mecanismos de desativação térmica [245]. No entanto, no caso dos filmes poliméricos de ETRP o efeito é o oposto. Nesse caso, a formação do polímero proporcionou um aumento na eficiência na região do visível, por volta de 500 nm. Esse efeito é similar ao observado nas junções com soluções de O_2 (Fig.6.2.1.).

De maneira geral, a eficiência dessas células foram muito pobres, não alcançando 1 %. A principal causa está na ausência de grupos que atuam como âncoras na ETRP, como ácido carboxílico, o qual favorece a transferência vetorial devido à intensificação da integral de acoplamento eletrônico (H_{AB} , seção 1.6.). Outro fator que interfere nesses dispositivos pode ser a supressão oxidativa efetuada pelo íon I_3^- [94,246] sobre a ETRP*

Fig.6.3.3. Curvas de IPCE vs λ para células fotoeletroquímicas de Grätzel sensibilizadas por filmes de ETRP (-■-) adsorvido (molecular) e (-●-) polimerizado.

O esquema da junção TiO_2 /ETRP/solução é ilustrado no diagrama de energia da Fig.6.3.4.. A banda de condução CB, determinada pela VC da

Fig.6.3.1., encontra-se a 0,15 eV abaixo do LUMO da ETRP. O par I_3^-/I^- está a -4,9 eV [233]. No diagrama é possível visualizar as possíveis vias de desativação do LUMO tanto para o TiO_2 quanto para I_3^- .

Fig.6.3.4. Diagrama de energia para um eletrodo de TiO_2 sensibilizado com ETRP e em contato com um eletrólito contendo o par I_3^-/I^- .

Capítulo 7

7. Propriedades eletrocatalíticas dos filmes de porfirinas supramoleculares

7.1. Visão geral

Processos catalíticos de reações redox representam uma área bastante ampla que compreende aspectos teóricos, sintéticos, analíticos (sensores), etc.. O termo eletrocatalise vem sendo usado para designar processos catalíticos de reações eletroquímicas. Eletrocatalises de reações de eletrodos modificados ^[247,248] envolvem a participação direta do material adsorvido. No lugar da transferência eletrônica entre o nível de Fermi do eletrodo metálico e uma substância eletroativa em solução, a reação de transferência eletrônica é promovida pelo filme mediador. Com isso, o sobrepotencial pode ser sensivelmente diminuído e a taxa intensificada em comparação a reação que ocorre sobre um eletrodo metálico. Conseqüentemente, o aspecto mais atraente dos eletrodos quimicamente modificados é o fato de que o material depositado pode ser planejado e desenhado para funções específicas. Um interessante aspecto desses materiais mediadores é que eles podem ser encarados como nanoeletrodos ^[249,250], onde cada espécie redox atua como um centro ativo das reações eletrocatalíticas.

O processo eletrocatalítico é relativamente simples e pode ser descrito pela seqüência da Eq.7.1.I. **B** corresponde ao centro imobilizado no filme cataliticamente ativo e é a espécie oxidada ou reduzida de **A** imobilizada no filme, *n* é um número inteiro positivo ou negativo. **S** é o substrato que é convertido em **P** (produto) a uma taxa

descrita pela constante cinética de segunda ordem de transferência eletrônica heterogênea *k_f* (unidade: M⁻¹ s⁻¹):

As espécies imobilizadas podem estar distribuídas de forma bidimensional em monocamadas ou filmes bastante finos. Nesses casos mais simples, os sistemas são mais facilmente modelados, pois normalmente a velocidade de conversão de **A** em **B** é rápida e não interfere no resultado final. Os trabalhos pioneiros na área de eletrodos modificados com monocamadas se devem a Murray ^[251] e Wrighton ^[252]. Do ponto de vista de eficiência, é interessante que as espécies estejam distribuídas de forma tridimensional, em filmes constituídos por multicamadas ^[253,254].

Em eletrocatalise, a taxa de conversão de **S** em **P**, ou seja, a eficiência da reação mediada é facilmente estimada pela corrente observada no experimento (C.s⁻¹). A corrente obtida em estado estacionário para um sistema mediador distribuído de forma bidimensional é dada pela expressão a seguir (Eq.7.1.II) ^[192]:

$$I = nFAk_f\Gamma s_\sigma \quad (\text{Eq.7.1.II}),$$

onde *n*, *F* e *A* denotam o número de elétrons transferidos, constante de Faraday e a área geométrica do eletrodo, respectivamente; Γ a

concentração superficial de espécies eletroativas imobilizadas e s_σ a concentração de S na interface filme/solução.

Os problemas eletrocatalíticos são comumente explorados por experimentos de VC, limitado exclusivamente pela difusão de S, e RDE, limitado pela convecção /difusão. Pode-se destacar os trabalhos voltados para o desenvolvimento do formalismo teórico de reações eletrocatalíticas mediadas por monocamadas, dentro do contexto do RDE, de Andrieux e Saveant ^[255], Laviron ^[256], Aoki *et alli* ^[257] e Xie e Anson ^[258].

7.2. Oxidação eletrocatalítica de NO_2^-

A necessidade de monitoração e quantificação de óxidos de nitrogênio (nitrito, nitrato, óxido nítrico, etc.) é inquestionável devido à sua importância nos setores ambientais, alimentícios, industriais e médicos. No meio ambiente, essas espécies compõem o ciclo do nitrogênio, fundamental para a manutenção da vida. O desenvolvimento das sociedades está intimamente relacionado ao uso de íons nitrito/nitrato como fertilizantes. O uso incessante desses agentes e conseqüente poluição, aliado à alta solubilidade e mobilidade desses íons nos solos acarretaram em grandes preocupações, como por exemplo, o processo de eutrofização de rios e lagos, resultando na desoxigenação e acúmulo de matéria orgânica ^[259,260].

Além disso, o consumo humano em altos níveis revelou potenciais toxicidades dessas espécies ^[261-263]. Um dos principais malefícios relacionados à ingestão de nitrito consiste na possibilidade do surgimento de câncer e deformações. A passagem de nitrito nos vasos sanguíneos resulta na conversão irreversível de hemoglobina em metaemoglobina, comprometendo o

transporte de oxigênio. Isso é particularmente perigoso na infância, podendo causar danos neurais. Outro problema é a possível formação de nitrosaminas no ambiente ácido do estômago e sua potencial implicação em cânceres gástricos ^[264]. A reação de hemoglobina com nitrito é explorada no setor alimentício de embutidos como agente conservante e por promover aparência avermelhada nos derivados de carne.

O método clássico mais empregado para a detecção de nitrito é o método de Gries ^[265]. Este método espectrofotométrico baseia-se na reação de uma amina aromática com nitrito em meio ácido gerando um composto diazo. O cromóforo diazo produzido absorve na região de 500-600 nm e sua concentração pode ser determinada por qualquer espectrofotômetro convencional. O grau de detecção vai de 0,02 a 2 μM , de acordo com os reagentes específicos utilizados ^[265].

O potencial padrão do par $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ é relativamente alto, $E^0 = 0,94 \text{ V}$ ^[266] e os métodos eletroanalíticos mais comumente empregados baseiam-se na redução do NO_2^- , utilizando modelos da nitrito redutase ^[267-272] empregando-se ferro e cobalto porfirinas ^[273-275], além de filmes de complexos de cobre ^[268-270,276] e outros complexos metálicos ^[277-282]. Doherty *et alli* ^[283] demonstraram a utilização de eletrodos modificados com filmes poliméricos de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{poli}-(4\text{-vinilpiridina})_{10}\text{Cl}]^+$ os quais são capazes de promover a oxidação eletrocatalítica do nitrito a 0,97 V.

Filmes eletropolimerizados *in situ* (2) de ETRP foram empregados para oxidação eletrocatalítica de nitrito em pH 4,5. Os voltamogramas cíclicos de um eletrodo de GC modificado com filme de ETRP na presença de solução contendo NO_2^- de concentração $1,0 \times 10^{-4} < [\text{NO}_2^-] < 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ exibem um pico anódico de corrente catalítica em potencial coincidente ao do par $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, $E = 1,04 \text{ V}$ (Fig.7.2.1.). Conseqüentemente, a oxidação de nitrito a

nitrato está sendo mediada pelas espécies Ru^{III} geradas eletroquimicamente. No esquema 7.2.1. está indicado o mecanismo proposto da reação eletrocatalítica.

Fig.7.2.1. Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de GC modificado com filme de ETRP (2) na presença de concentrações crescentes ($1,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) de nitrito de sódio. A curva pontilhada refere-se à VC do eletrodo modificado na ausência de nitrito. $\nu = 20$ mV.s⁻¹ A figura inserida corresponde ao gráfico de $[\text{NO}_2^-]$ vs $i_{\text{cat.}}$.

esquema 7.2.1.

A etapa limitante da reação corresponde a (1) do esquema 7.2.1., pois o transporte de carga pelo filme é bastante eficiente (Cap. 5). O nitrito deve ser oxidado pelos sítios de Ru^{III} até o íon nitrônio (NO_2^+), que é relativamente estável, por $2e^-$. As constantes cinéticas associadas a essa reação são k_1 e k_{-1} . Em seguida, o intermediário NO_2^+ reage com o solvente (H_2O) gerando o nitrato.

A intensidade de pico de corrente catalítica ($i_{\text{p,a}}$) é diretamente proporcional à

concentração de nitrito até $2,0 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³ ($R = 0,999$), porém a região pode ser estendida até $[\text{NO}_2^-] = 8,0 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³ com linearidade aceitável (Fig.7.2.1.inserida).

A cinética do processo de oxidação de nitrito mediado pelos complexos de Ru^{III} foi estudada por voltametria RDE na faixa de 200 a 8000 rpm e concentrações de 1×10^{-5} a 1×10^{-3} mol.dm⁻³. Todos os voltamogramas exibem perfis de sigmóide típico de reações eletroquímicas rápidas, como mostrado na Fig.7.2.2.(A).

Quando a cinética da reação é limitada pelo transporte de massa até o eletrodo a corrente limite nos processos de RDE é descrita pela equação de Levich (Eq.7.2.I).

$$I_L = 0.62nFAD_0^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}\nu^{-\frac{1}{6}}C_0 \quad (\text{Eq.7.2.I}), \quad n,$$

F e A são o número de elétrons, constante de Faraday e área geométrica do eletrodo, respectivamente, D_0 é o coeficiente de difusão, tipicamente 1×10^{-6} cm².s⁻¹, ν é a viscosidade cinemática do meio ($0,01$ cm².s⁻¹ para solução aquosa), ω a frequência de rotação ($2\pi f$.s⁻¹) e C_0 a concentração da espécie eletroativa.

De acordo com a equação de Levich o gráfico da corrente faradaica, obtida no patamar do sigmóide (I_L) em função da raiz quadrada da frequência angular (ω) é descrito por uma reta. No entanto, os gráficos de Levich experimentais para a oxidação de nitrito (Fig.7.2.2.(B)) exibem pequenas curvaturas que vão se acentuando para concentrações e ω maiores. Isso é uma clara indicação que em condições de alto transporte de massa, a corrente não é mais limitada somente pelo transporte de massa, mas também pela transferência de elétrons através da interface filme/solução.

Fig.7.2.2. (A) Voltamogramas RDE de um eletrodo de GC modificado com filme de ETRP (2) ($\Gamma = 3 \times 10^{-9}$ mol.cm⁻²) em solução $3,85 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³, $200 < \omega$.rpm⁻¹ < 8000, $v = 20$ mV.s⁻¹. (B) Gráfico de Levich dos experimentos de RDE obtidos em soluções (■-) 0,99, (●-) 1,96, (▲-) 3,85, (▼-) 7,41 e (◆-) $12,3 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ de NaNO₂. (C) Gráficos de Koutecky-Levich correspondentes.

A equação de Koutecky-Levich (Eq.7.2.II) descreve essa condição para um processo de RDE. No limite em que a reta intercepta o eixo das ordenadas (I_k), ou seja, $\omega \rightarrow \infty$, a reação é limitada somente pelo processo cinético. Logo, pode se obter a constante de transferência eletrônica heterogênea (k_f), utilizando a Eq.7.2.II:

$$I_{KL}^{-1} = (nFAk_f \Gamma C_0)^{-1} + \left(0.62nFAD_0^{\frac{2}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} v^{-\frac{1}{6}} C_0\right)^{-1}$$

$$I_{KL}^{-1} = I_k^{-1} + I_L^{-1}$$

(Eq.7.2.II)

A constante de segunda ordem k_f obtida do gráfico de Koutecky-Levich representa a constante k_1 da reação (1) do esquema 7.2.1.. Deste modo, a constante cinética correspondente foi obtida dos coeficientes lineares dos gráficos de Koutecky-Levich da Fig.7.2.2.(C). O valor de $k_f \Gamma = 0,11$ cm.s⁻¹ foi obtido do coeficiente angular do gráfico de I_k

versus $[NO_2^-]$. Assim, o valor de $k_f = 3,7 \times 10^4$ mol⁻¹dm³s⁻¹ pode ser calculado dividindo-se pelo valor de Γ determinado pela área sob a curva do voltamograma do filme de ETRP ($\Gamma = 3 \times 10^{-9}$ mol.cm⁻²). Na realidade, o número de sítios de Ru^{III} envolvidos na transferência eletrônica pode ser menor que o número de sítios eletroativos, isto é, o nitrito pode reagir apenas com os sítios que estão na interface filme/solução antes de se difundir para dentro do filme. Por esta razão, foram efetuados experimentos de RDE com eletrodos modificados com filmes de diferentes espessuras de modo a encontrar uma constante cinética mais precisa. O gráfico da Fig.7.2.3. mostra a relação de $k_f \Gamma$ vs Γ , onde foi obtido uma reta com coeficiente de correlação de 0,9997, para concentrações superficiais de até $1,2 \times 10^{-8}$ mol.cm⁻². Entretanto, uma diminuição brusca no coeficiente angular foi observada para

concentrações superficiais superiores, sugerindo que eletrodos modificados com filmes muito espessos devem ter sua performance limitada pelo transporte de carga através do filme (Cap. 5). Do coeficiente angular do gráfico da Fig.7.2.3. foi obtido um valor de $k_f = 6,2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ que deve refletir com maior precisão a constante cinética de transferência eletrônica na interface filme/solução. É importante notar que o valor encontrado é quase duas vezes maior que o calculado pela simples divisão por Γ . Isso reforça a hipótese de que apenas uma fração dos sítios de Ru^{III} que se encontram na interface participam efetivamente na reação de oxidação do nitrito.

Fig.7.2.3. Gráfico de $k_f \Gamma$ vs Γ dos dados dos voltamogramas RDE obtidos com filmes de ETRP (2) de Γ de $2,5 \times 10^{-9}$ até $1,2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Além do experimento de voltametria, o experimento de EIS acoplado ao RDE também fornece informações interessantes sobre a cinética do processo eletrocatalítico. Os diagramas de Nyquist obtidos num potencial e ω fixos de um filme de ETRP na presença de nitrito exibem dois semi-círculos (Fig.7.2.4.).

O primeiro semicírculo de baixa frequência dependente de ω está associado ao transporte de massa na camada de difusão e o segundo semicírculo de alta frequência independente da velocidade de rotação, que delimita a região de controle cinético. A esse último são associadas uma resistência de transferência de carga heterogênea (R_{ct}) e

uma de resistência de transporte de carga no filme (R_e). Essa última pode ser desconsiderada, pois seu valor deve ser desprezível. A resistência R_{ct} está associada a a velocidade da reação de transferência eletrônica. Analogamente à equação de Koutecky-Levich, no experimento de EIS em condições de alta frequência de rotação ($\omega > 4000 \text{ rpm}$), a camada de difusão tende a zero e a reação é limitada apenas pela transferência de carga, descrita pelo semicírculo de alta frequência.

Fig.7.2.4. Diagramas de Nyquist obtidos em experimentos de RDE a diversas frequências angulares (indicadas no gráfico) a 0,95 V com eletrodos modificados com filme de ETRP e em solução $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de nitrito.

A medida de impedância é realizada num potencial definido em equilíbrio, portanto as velocidades de reação nos dois sentidos entre o filme e o substrato se igualam. Como a medida foi obtida em potencial próximo de E^0 ($E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,94 \text{ V}$) as barreiras energéticas são baixas, o sistema se comporta de maneira reversível e as velocidades são suficientemente altas para gerar um R_{ct} (250Ω) baixo.

Entretanto, se $k_1 \sim k_{-1}$ (esquema 7.2.1.), o sistema também se comportará de maneira reversível e a resistência R_{ct} será baixa. Por outro lado, se $k_1 \gg k_{-1}$ ou $k_1 \ll k_{-1}$, o sistema tenderá para um dos lados da reação e a barreira energética será muito alta num dos sentidos, resultando num R_{ct} bastante alto. Assim, para a oxidação eletrocatalítica do íon

nitrito, o baixo valor de R_{ct} sugere que o sistema aproxima-se do comportamento reversível e isso reforça nossa hipótese da etapa limitante envolver apenas a transferência eletrônica.

7.3. Catálise redox e catálise química

A ETRP possui quatro complexos de $[\text{Ru}(\text{5Clphen})_2\text{Cl}]^+$ responsáveis pela mediação do processo de transferência eletrônica. O complexo de rutênio apresenta uma esfera de coordenação inerte em relação à troca de ligantes e o único mecanismo possível de transferência eletrônica é por esfera externa (seção 1.6.). Nesse caso é comumente utilizado o termo *catálise redox* para descrever a mediação, e diferenciá-lo do mecanismo de *catálise química*, referente à mediação por esfera interna em que a transformação redox do substrato ocorre sob a coordenação deste em um centro metálico do catalisador [284-286]. A diferença entre os dois mecanismos situa-se não apenas no mecanismo químico, mas na eficiência dos processos.

Nesse sentido, uma manganês porfirina contendo quatro complexos de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ foi sintetizada ($[\text{MnTRAq}]^{9+}$). Os complexos de aquorutênio atingem estados de oxidação bastante altos como Ru^{IV} , Ru^{V} e Ru^{VI} , o que confere uma alta reatividade, atuando como notáveis catalisadores para reações de oxidação de substratos inorgânicos e orgânicos [287-293], por exemplo a oxidação e quebra da fita de DNA tanto por ativação da ligação 1'-ribose quanto por transferência de grupo oxo para o resíduo de guanina [294-297].

O maior problema experimental desses complexos é que estes são bastante solúveis em solventes aquosos, dificultando a obtenção de filmes estáveis.

Fig.7.3.1. VC de filmes de MnTRAq (A) estabilizado com ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e (B) $[\text{ZnTPPS}]^{4+}$, pH 6.8.

Uma das estratégias foi substituir os ânions PF_6^- no filme por outros mais volumosos como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. A substituição foi feita apenas mergulhando o eletrodo contendo a $[\text{MnTRAq}](\text{PF}_6)_9$ adsorvida numa solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. O voltamograma cíclico do filme assim gerado está ilustrado na Fig.7.3.1.(A). O par de ondas bastante largo em $\sim 0,4$ V foi atribuído ao processo redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ do íon hexacianoferrato. Em potenciais mais positivos, dois pares de ondas em 0,77 e 0,93 V foram observados, correspondendo a oxidações sucessivas para Ru^{III} e Ru^{IV} , como indicado nas Eq.7.3.I e Eq.7.3.II, respectivamente:

O mesmo procedimento para obter filmes mais estáveis foi efetuado utilizando $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ como contra-íon. Assim, filmes mais estáveis foram obtidos e o respectivo voltamograma exibe o primeiro par de ondas em 0,8 V referente ao processo $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ e o segundo par em 0,92 V ao processo $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ (Fig.7.3.1.(B)). Os perfis voltamétricos da Fig.7.3.1. são muito similares aos descritos por Meyer *et al* para o complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ em solução e filme polimérico [287,288] e os valores de potencial são consistentes com a parametrização eletroquímica de Lever *et al* [298]. A atribuição foi confirmada por meio de espectroeletroquímica do complexo em solução de DMF. Outra característica interessante desses voltamogramas é o limite positivo de potencial do solvente, $\sim 1,1$ V, menor que usualmente observado quando eletrodos de GC são utilizados. Isso se deve provavelmente a oxidação catalítica da H_2O pelos complexos de Ru^{IV} .

A atividade catalítica dos filmes contendo complexos de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ foi explorada por meio de VC em solução contendo nitrito. As Fig.7.3.2 e Fig.7.3.3. mostram as VC's dos filmes estabilizados com hexacianoferrato(II) e $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$, respectivamente, em concentrações crescentes de nitrito em pH 6,8. Nos dois casos, uma intensa corrente catalítica foi observada por volta de 0.95 V, indicando a participação das espécies $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ na reação catalítica. Nas figuras inseridas (Fig.7.3.2.-3.) são mostrados os gráficos de intensidade de pico anódico em função da concentração de nitrito, indicando uma linearidade numa faixa de 5×10^{-4} a 3×10^{-3} mol.dm⁻³.

É importante chamar a atenção nos altos valores de coeficiente angular desses gráficos, em que foram obtidos 132 e 127 $\mu\text{A}.\text{mmol}^{-1}\text{dm}^3$, respectivamente para os gráficos das Fig.7.3.2. e Fig.7.3.3.. Esses valores são cerca de 3 vezes maiores que para os filmes similares de CoTRP/ZnTPPS [224] e cerca de 30 % maiores que para ETRP (Fig.7.2.1.inserida), apesar da maior força motriz desse último ($E_{p,a} = 1,04$ V). A alta densidade de corrente reflete uma alta eficiência desses catalisadores.

Fig.7.3.2. VC de eletrodo de $[\text{MnTRAQ}]/\text{Fe}(\text{CN})_6$ na presença de solução de concentrações crescentes de nitrito. $\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$. Na figura inserida é plotada $i_{p,a}$ vs $[\text{NO}_2^-]$.

Fig.7.3.3. VC de eletrodo de $[\text{MnTRAQ}]/\text{ZnTPPS}$ na presença de solução de concentrações crescentes de nitrito. $\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$. Na figura inserida é plotada $i_{p,a}$ vs $[\text{NO}_2^-]$.

Devido à instabilidade desses filmes frente a um fluxo de solvente, não foi possível explorar a cinética da reação de oxidação por meio de RDE. No entanto, aproximando o valor de corrente limite obtida na VC à corrente de estado estacionário do processo, a constante cinética de segunda ordem pode ser estimada utilizando a Eq.7.1.II.§. O valor de $k_f = 8 \times 10^6 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$ foi estimado. Esse valor é duas ordens de grandeza superior ao da ETRP.

Para um mecanismo de catálise redox, isto é, por esfera externa, a constante cinética da reação pode ser prevista pela equação de Marcus (Eq.1.6.I) [285,299]. De fato, foram calculados as constantes k_f para filmes contendo complexos de rutênio: P-[Ru(bipy)₂Cl]^{2+/+} (P=piridilporfírina), em que $E_{1/2} = 0,93 \text{ V}$ (CoTRP/ZnTPPS); e Pz-[Ru(bipy)₂Cl]^{2+/+} (Pz = porfirazina), $E_{1/2} = 0,98 \text{ V}$ (CuTRPz/CuTSPc); além do filme de ETRP (seção 7.2.) contendo complexos de P-[Ru(phen)₂Cl]²⁺, $E_{1/2} = 1,04 \text{ V}$. O gráfico logarítmico da Fig.7.3.4. mostra a relação linear de k_f em função do $E_{1/2}$ do par Ru^{III}/Ru^{II}, que corresponde à força motriz da reação (ΔG^0) (seção 1.6.). Pode-se verificar a discrepância da constante cinética encontrada para o filme de MnTRAq (Fig.7.3.4.d) apesar do ΔG^0 (envolvendo a espécie Ru^{IV}=O) ser menor que dos complexos análogos, mostrando claramente o envolvimento de um mecanismo químico, ou seja, de esfera interna. O mecanismo proposto para essa reação eletrocatalítica encontra-se no esquema 7.3.1. O mecanismo provavelmente envolve a transferência de grupo oxo ($2e^-$) para o nitrito num complexo ativado em que o substrato encontra-se coordenado à espécie ativa. O complexo ativado do esquema 7.3.1 se assemelha aos produtos, o que deve

contribuir para o alto valor de constante cinética obtida.

Fig.7.3.4. Gráfico logarítmico das constantes cinéticas k_f obtidas para os filmes contendo complexos de **a**: P-[Ru(bipy)₂Cl]^{2+/+}; **b**: Pz-[Ru(bipy)₂Cl]^{2+/+}; **c**: P-[Ru(phen)₂Cl]²⁺ e **d**: P-[Ru(bipy)₂=O]²⁺ em função dos potenciais $E_{1/2}$ do par Ru^{III}/Ru^{II}. No caso **d** o valor de potencial refere-se ao par Ru^{IV}/Ru^{III}. P = piridilporfírina; Pz = porfirazina.

7.4. Oxidação eletrocatalítica de sulfito e ácido ascórbico

Assim como o nitrito, o sulfito e o ácido ascórbico têm grande importância biológica e na indústria alimentícia, principalmente na fabricação de vinhos, onde são utilizados como conservantes. O potencial padrão do par $\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{SO}_3$ $E^0 = 0,158 \text{ V}$ [266] é bem mais baixo que o do nitrito, no entanto a cinética é mais lenta e normalmente a oxidação do sulfito leva a um envenenamento do eletrodo. O ácido ascórbico também possui potencial padrão baixo ($\sim 0,1 \text{ V}$ em pH 6,5) [300], porém o produto se adsorve facilmente em eletrodos de platina.

§ Como parâmetro de comparação, a equação foi empregada para os dados de VC do filme de ETRP, e o valor de k_f obtido difere $\sim 10 \%$ do valor esperado.

esquema 7.3.1.

Ao se empregar filmes de porfirinas contendo complexos polipiridínicos de rutênio na presença de solução de sulfito (pH 4,5) foram observados correntes anódicas catalíticas em potenciais coincidentes ao do par $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, indicando que o mecanismo envolvido é análogo ao mostrado no esquema 7.2.1.. Experimentos de RDE utilizando filmes de ETRP (2) foram efetuados para obter maiores informações sobre as propriedades cinéticas da reação.

Na Fig. 7.4.1.(A) são mostradas curvas voltamétricas RDE em solução $7,41 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Na_2SO_3 . A curva exibe forma de sigmóide e o patamar é alcançado rapidamente. A densidade de corrente é menor em comparação ao caso do nitrito. Os gráficos de Levich (Fig.7.4.1.(B)) evidenciam a rápida saturação atingida em frequências de rotação medianas ($\omega > 800 \text{ rpm}$), indicando claramente que a velocidade de reação é bem menor que no caso do nitrito. Os gráficos de Koutecky-Levich correspondentes (Fig.7.4.1.(C)) são lineares e deles pode-se extrair a constante $k_f\Gamma = 0,053 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. O valor é praticamente a metade dos valores encontrados para o nitrito e está dentro do previsto. Assim, estima-se que a

constante k_f seja da ordem de $2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

O mesmo procedimento foi empregado para a oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico, o qual também envolve $2 e^-$, segundo a reação do esquema 7.4.1 [301].

esquema 7.4.1

Nesse caso, as intensidades de corrente medidas nos patamares dos voltamogramas RDE são muito altas, atingindo $600 \mu\text{A}$ (Fig.7.4.2.(A)). As curvas exibem formas de sigmóide, porém correntes faradaicas são observadas em potenciais da região acima de $0,5 \text{ V}$. Isso se deve provavelmente à oxidação direta do ácido ascórbico que penetra pelos poros do filme e atinge a superfície do eletrodo. De qualquer maneira, o patamar observado em potenciais acima de $1,04 \text{ V}$, deve-se ao processo mediado pela ETRP.

Fig.7.4.1. (A) Voltamogramas RDE do eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de ETRP (2) ($\Gamma = 3 \times 10^{-9}$ mol.cm⁻²) em solução $7,41 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ de Na₂SO₃, Na₂SO₄ 0,5 mol.dm⁻³, pH = 4,5, $200 < \omega.rpm^{-1} < 8000$, $\nu = 20$ mV.s⁻¹. (B) Gráfico de Levich dos experimentos de RDE obtidos em soluções (-■-) 0,99, (-●-) 1,96, (-▲-) 3,85, (-▼-) 7,41 e (-◆-) $12,3 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ de Na₂SO₃. (C) Gráficos de Koutecky-Levich correspondentes. Os valores de corrente limite foram medidos em 1,15 V.

Fig.7.4.2. (A) Voltamogramas RDE do eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de ETRP (2) ($\Gamma = 3 \times 10^{-9}$ mol.cm⁻²) em solução $1,23 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³ de ácido ascórbico, $200 < \omega.rpm^{-1} < 8000$, $\nu = 20$ mV.s⁻¹. (B) Gráfico de Levich dos experimentos de RDE obtidos em soluções (-■-) 0,99, (-●-) 1,96, (-▲-) 3,85, (-▼-) 7,41 e (-◆-) $12,3 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ de ácido ascórbico.

Os gráficos de Levich (Fig.7.4.2.(B)) foram construídos a partir desses valores. As curvas de Levich permanecem lineares mesmo em concentrações de $1,23 \text{ mmol.dm}^{-3}$ e rotações de 8000 rpm, indicando que a condição de controle cinético não é atingida. Nesse caso o processo de transferência eletrônica é tão rápido que em todas as condições impostas, a reação é limitada pelo transporte de massa até o eletrodo.

7.5. Célula de análise por injeção em fluxo (FIA) para detecção de sulfito

O método FIA amperométrico é um método bastante útil para a análise de substratos eletroquimicamente ativos. Baseia-se na medida da corrente que passa pelo eletrodo de trabalho, resultante de uma reação eletroquímica ocorrida quando uma alíquota da amostra é transportada até o eletrodo. O transporte da alíquota pela solução carreadora eletrolítica é efetuado com o auxílio de uma bomba peristáltica convencional ou mesmo a própria gravidade para se ter um fluxo adequado da solução. No fluxo, uma pequena alíquota da amostra é introduzida por meio de um injetor de volume constante. Este geralmente é um dispositivo que apresenta duas vias para a solução: uma direta e outra que passa por uma alça onde fica armazenado o volume adequado da solução amostra. Quando o fluxo é passado pela alça, o volume de solução contido na mesma é introduzido no fluxo e carreada até a superfície do eletrodo, onde é oxidada ou reduzida.

Na técnica de FIA busca-se trabalhar em condição em que a resposta capacitiva seja mantida constante e assim apenas a resposta faradaica é detectável. Em consequência, o método FIA é um método intrinsecamente diferencial, ou seja, a

diferença de corrente entre a amostra e a solução carreadora é monitorada. Outro aspecto favorável é o fato do método se valer de mecanismos de transporte de massa hidrodinâmicos, que diminuem a espessura da camada de difusão e aumentam a sua eficiência. Por isso, o método de análise por injeção em fluxo é uma técnica que apresenta uma alta sensibilidade, podendo-se detectar até nanogramas de amostra, em condições ideais.

A célula FIA ilustrada na foto da Fig.7.5.1.(A) foi construída especialmente para detecção de sulfito, onde num mesmo arranjo é efetuada a separação do sulfito da amostra real através de difusão gasosa e a sua detecção amperométrica, utilizando um eletrodo de $\text{SnO}_2:\text{F}^-$ modificado com filme de porfirina tetrarutenada, no caso filme ELSA de CoTRP/ZnTPPS (Fig.7.5.1.(D)). A cela é constituída de três blocos cilíndricos, onde na interface entre o bloco superior e o do meio encontra-se uma membrana de Teflon[®] responsável pela separação por difusão gasosa. Na interface entre o bloco do meio e o inferior encontra-se o eletrodo modificado responsável pela detecção.

A amostra real é injetada num fluxo de solução de H_2SO_4 ($0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$) e transportada através de (2) no esquema da Fig.7.5.1.(A). O SO_3^{2-} em meio ácido é convertido em SO_2 , o qual se difunde através da membrana de Teflon[®]. O caminho percorrido no separador consiste numa espiral, como mostrado na foto da Fig.7.5.1.(B). Em fluxo com mesmo sentido, a solução carreadora eletrolítica (NaNO_3 $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$) é transportada através de (1), entra na espiral e desce através de um capilar até encontrar o eletrodo de $\text{SnO}_2:\text{F}^-$ /CoTRP/ZnTPPS.

Na Fig.7.5.1.(C) é mostrada a face do bloco central voltada para o eletrodo de vidro, o qual constitui a cela eletroquímica. Um eletrodo de referência, constituído de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl } 1,0 \text{ M})}$ (3), é montado no sistema através de um contato elétrico. O contra-

eletrodo de aço inox é montado na saída da solução para descarte (Fig.7.5.1.(A)(5)). Em (4) encontra-se a conexão para o eletrodo de trabalho, que é conectado ao vidro de $\text{SnO}_2\text{:F}^-$ por meio de um fio de Pt pressionado contra o eletrodo.

Na Fig.7.5.2.(A-B) são mostradas fotos do arranjo de FIA montado a um sistema transportador por gravidade. Na Fig.7.5.2.(B) é mostrado em maior detalhe o injetor de alça e a célula de FIA.

De modo a caracterizar melhor o comportamento da célula FIA construída, foram realizados experimentos de VC e EIS com uma solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,47 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e eletrodo de $\text{SnO}_2\text{:F}^-$ limpo, sem fluxo de solução. O voltamograma cíclico (Fig.7.5.3.) exibe um par redox com $E_{1/2} = 0,21 \text{ V}$ (*vs* referência). Esse valor está deslocado 72 mV positivo em relação ao esperado para o eletrodo convencional de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl } 1\text{M})}$.

O voltamograma a $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tem um perfil característico de processo de controle difusional, com separação de $E_{\text{pa}}-E_{\text{pc}} = 60 \text{ mV}$. No entanto, em velocidades de varredura maiores, a separação entre os potenciais aumenta a uma taxa de aproximadamente $0,01 \text{ V}/\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e as curvas se tornam mais largas. A intensidade de pico de corrente é diretamente proporcional a $v^{1/2}$ até $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Fig.7.5.3.inserida), mas em velocidades de varredura mais altas há uma diminuição brusca no coeficiente angular da curva. Deste modo, até $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a reação eletroquímica é controlada pela difusão das espécies eletroativas e o processo pode ser descrito pela equação de Randles-Sevcik (Eq.7.5.I):

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (\text{Eq.7.5.I}),$$

onde n , A , D , C_0 e v possuem o mesmo significado que anteriormente. No caso do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ $D = 6,54 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Assim, a área eletroativa do eletrodo de trabalho na célula FIA é facilmente determinada. O valor encontrado foi de $A = 0,013 \text{ cm}^2$.

Informações adicionais podem ser extraídas do experimento de EIS. O diagrama de Nyquist do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ registrado a 0,180 V utilizando a célula de FIA apresenta perfil típico, com região de controle cinético, descrito por um semicírculo, e região de controle difusional, descrito por uma reta (Fig.7.5.4.).

A primeira informação que se tira do espectro de impedância da Fig.7.5.4. é que a célula não se comporta como uma célula de camada delgada, o que converteria a região de controle por difusão em um arco (seção 5.3.). Sem fluxo de solução, a célula FIA opera, portanto, em regime de difusão semi-infinita.

A curva experimental do diagrama de Nyquist possui distorções, isto é, a reta de Warburg tem um inclinação menor que o esperado (45°) e o semicírculo apresenta-se mais achatado. A linha cheia da Fig.7.5.4. corresponde a curva simulada utilizando-se o circuito equivalente clássico de Randles (Fig.5.3.1.(A)), em que fica claro o deslocamento da curva experimental. A distorção observada deve-se a rugosidade, ou fractalidade, do eletrodo de trabalho, o qual foi observada experimentalmente nas imagens de SPM (Cap.4). Assim, pode-se utilizar um artifício no circuito equivalente, denominado CPE (“elemento de fase constante” - Q), que é definido por (Eq.7.5.II):

$$Q = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (\text{Eq.7.5.II}),$$

onde Y_0 é uma constante definida pela admitância $= |Z|^{-1}_{(\omega=1)}$, $j = (-1)^{1/2}$, ω a frequência e n um número que varia de -1 a 1 .

Fig.7.5.1. (A) Foto do dispositivo de FIA destinado à análise de SO_3^{2-} . (1) entrada da solução carreadora eletrolítica, (2) entrada da solução de $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$, (3) eletrodo de referência, (4) contato do eletrodo de trabalho e (5) saída para descarte e contra-eletrodo. (B) Vista da face contendo a espiral e (C) vista da face voltada ao eletrodo detector do bloco central. (D) Foto de um eletrodo de $\text{SnO}_2:\text{F}^-$ modificado com filme de CoTRP/ZnTPPS sobre uma folha impressa a fim de ilustrar a transparência e homogeneidade do filme.

Fig.7.5.2. Arranjos de FIA mostrando (A) o sistema de transporte por gravidade, constituído de vasilhames suspensos. (B) Detalhe do sistema de injeção e célula FIA.

Fig.7.5.3. Voltamogramas cíclicos do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ registrado com a célula de FIA, a diversas velocidades de varredura. Eletrodo de trabalho $\text{SnO}_2:\text{F}^-$. O experimento foi realizado sem vazão de solução.

Fig.7.5.4. Diagrama de Nyquist do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ registrado a 0,180 V (vs referência) utilizando célula de FIA, sem vazão. (●) experimental e curvas simuladas utilizando (—) elemento de Warburg e (····) CPE no circuito equivalente de Randles.

O valor de n indica o comportamento do elemento (resistor, capacitor, Warburg ou indutor) e quanto esse elemento do circuito se distancia do ideal. A isso é associado o grau de rugosidade do eletrodo. Pode-se verificar que ao se substituir o elemento de Warburg por um CPE no circuito equivalente de Randles, a curva simulada aproxima-se mais dos pontos experimentais (Fig.7.5.4.). Na tabela 7.5.1. estão os valores de

impedâncias dos elementos utilizados na simulação do espectro.

Um aspecto interessante é que a resistência R_1 , correspondente a um artefato que é a resistência intrínseca da solução eletrolítica da célula FIA, tem um valor muito baixo ($R_1 = 4,6 \, \Omega$), indicando uma baixa impedância entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

Tabela - 7.5.1. Dados utilizados para simulação da curva de Nyquist para o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ utilizando célula de FIA.

	<i>Fit Warburg</i> $R_1(C[R_2W])$	<i>Fit CPE</i> $R_1(C[R_2Q])$
R_1 / Ω	4,63	4,62
R_2 / Ω	635	555
$C / \mu\text{F}$	3,2	3,159
W / Ω	$9,169 \times 10^{-4}$	
$Q (Y_0;n)$		$(2,88 \times 10^{-8}; 0,405)$

Os testes com a célula FIA utilizando soluções padronizadas de Na_2SO_3 foram realizados por injeções diretas na solução carreadora eletrolítica, sem a difusão gasosa através da membrana permeável a gás, e por injeções na solução carreadora ácida, com difusão gasosa. As vazões por gravidade das soluções empregadas foram de 3,4 e 3,6 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ para as soluções carreadoras de eletrólito (NaNO_3 0,2 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 4,5) e ácida (H_2SO_4 0,05 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), respectivamente.

Na Fig.7.5.5. é mostrada uma sequência de injeções diretas, acompanhada por cronoamperometria, de alíquotas de solução de sulfito de concentração entre $7,8 \times 10^{-7}$ e $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pela análise da razão entre sinal/ruído (2:1) verifica-se que o limite de detecção (ζ) é da ordem de $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. No detalhe da Fig.7.5.5. é mostrado o gráfico da reta de i_p vs $[\text{SO}_3^{2-}]$.

Fig.7.5.5. Sequência de injeções diretas na solução carreadora eletrolítica, acompanhada por cronoamperometria, de soluções $7,8 \times 10^{-7} < [\text{SO}_3^{2-}] / \text{mol.dm}^{-3} < 1,7 \times 10^{-5}$. No detalhe é mostrada a curva de calibração e o valor obtido para o limite de detecção nessa condição.

Fig.7.5.6. Sequência de injeções na solução carreadora ácida, acompanhada por cronoamperometria, de soluções $5,94 \times 10^{-5} < [\text{SO}_3^{2-}] / \text{mol.dm}^{-3} < 1,98 \times 10^{-3}$. No detalhe é mostrada a curva de calibração e o valor obtido para o limite de detecção nessa condição.

De acordo com a resolução RE nº 899 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), o limite de detecção de métodos instrumentais pode ser determinado com base na relação do ruído da linha base, como indicado na Eq.7.5.III:

$$\zeta = \frac{3sd_a}{b} \quad (\text{Eq.7.5.III}), \text{ onde } sd_a \text{ é}$$

o desvio padrão do intercepto com o eixo das

ordenadas e b é a inclinação da curva de calibração. Deste modo, foi obtido um valor de $\zeta = 7,9 \times 10^{-7} \text{ mol.dm}^{-3}$.

A sequência de injeções de alíquotas de SO_3^{2-} na solução carreadora ácida está mostrada na Fig.7.5.6.. Nesse caso, a razão sinal/ruído foi menor em relação ao caso anterior. Isso se deve, provavelmente, ao processo de difusão gasosa através da membrana permeável não ser muito eficiente nessas condições e a concentração de SO_3^{2-} que chega ao detector deve ser baixa. Para alíquotas de soluções mais concentradas foram obtidas maiores dispersões nos pontos (Fig.7.5.6.inserida). Deste modo, o limite de detecção confiável nessas condições foi de $\zeta = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$. O resultado, apesar de menos preciso que empregando-se injeções diretas, está dentro do projetado, em que amostras reais possuem concentrações na faixa de mmol.dm^{-3} .

7.6. CoTCP: um eficiente catalisador para redução de $4e^-$ do O_2

A redução do O_2 a água (Eq.7.6.I.) tem uma grande importância tecnológica e possui um papel chave no desenvolvimento de células de combustível.

Nos organismos aeróbicos, o O_2 é utilizado como aceitador terminal de elétrons na respiração. Na mitocôndria, a reação de $4e^-/4\text{H}^+$ é concebida pela enzima multiprotéica periférica, a citocromo c oxidase, a qual possui em seu centro catalítico um sítio *heme a*₃ e Cu_B (Fig.7.6.1.) [302-307] capaz de promover a reação de transferência eletrônica na etapa terminal da cadeia de transporte de elétrons (seção 1.2).

Fig.7.6.1. Representação do centro ativo da citocromo *c* oxidase, constituída de um grupo *heme a*₃ e Cu_B disposto a 5Å da face do grupo *heme*. Ligada axialmente a ferroporfirina encontra-se o resíduo imidazolinico da His376. O complexo de cobre encontra-se coordenado a três histidinas. Além dos centros metálicos, a Tyr244 também participa da reação catalítica.

O ciclo catalítico da citocromo *c* oxidase está esquematizado na Fig.7.6.2.^[308,309] A reação inicia na fase **R** (reduzida; Fe^{II} Cu^I) em que O₂ é capturado para formar a espécie ligada **A** (“*adduct*”; Fe^{II}-O₂ Cu^I) e continua por **P_M** (Fe^{IV}=O Cu^{II} Tyr-O), **F** (Fe^{IV}=O Cu^{II} Tyr-O⁻) e **O_H** (oxidada; Fe^{III} Cu^{II}). Durante o *turn-over*, a espécie **O_H** é reduzida novamente a **R** via a espécie **E_H** (Fe^{III} Cu^I). Porém, na ausência de um redutor, a espécie metaestável também pode relaxar até o estado **O** (Fe^{III} Cu^{II}) que é reduzido à espécie **E**.

Tanto a fase oxidativa quanto a fase redutiva do ciclo estão acopladas ao transporte de 2H⁺ pela membrana, cada um associado à transferência de 1e⁻^[308].

Apesar da população dos estados redox indicados no ciclo da Fig.7.6.2. ser incerta *in vivo*, é postulado que grande parte da enzima encontra-se na forma totalmente reduzida (Fe^{II} Cu^I)^[310]. A presença do centro bimetálico sugere, num primeiro momento, um mecanismo envolvendo a biscoordenação do O₂ (e isso consta em vários livros

didáticos de bioquímica), porém isso não é suportado por dados espectroscópicos^[311,312] ou estudos computacionais^[313].

Na verdade, o sítio de Cu_B tem sido atribuído como um transferidor de elétrons por mecanismo de esfera externa. A participação do sítio Cu_B, assim como outros reservatórios de elétrons com Fe(*heme*) *a*₃ e Fe(*heme*) *a*, previnem a geração de radicais orgânicos^[310].

Fig.7.6.2. Ciclo catalítico da citocromo *c* oxidase. Os quadrados representam estados do centro binuclear *heme a*₃ Cu_B (veja no texto). As setas apontadas para fora do círculo representam o transporte de H⁺ através da membrana acoplada à redução por 4e⁻ do O₂.

Vários análogos sintéticos de proteínas que se ligam ao oxigênio molecular, que incluem a própria citocromo *c* oxidase, hemoglobina e mioglobina, vêm sendo explorados^[314,315]. Dentre os quais encontram-se diporfirinas cofaciais, “*picket-fence*”, “*pocket-fence*”, “*bis-pocket*”, “*capped*”, “*hanging-base*”, “*basked-handle*”, etc.^[314,316,317]. Numa série de artigos desde 1980, Collman *et alli*^[318-331] focaram na redução do O₂ por diporfirinas cofaciais de cobalto e binucleares adsorvidas sobre eletrodos de carbono pirolítico, chamando a atenção para o papel especial desempenhado pelos centros metálicos e a distância de separação entre eles no processo catalítico. A relevância desses trabalhos foi aparente pelo

fato de que a substituição de um íon de cobalto por de outro metal de transição no complexo diporfirínico, podia converter o mecanismo de tetraeletrônico para bieletrônico. No entanto, a substituição por íons grandes como Ir^{II} ^[332] mantém a característica eletrocatalítica de 4 elétrons.

Um dos mais eficientes catalisadores sintetizados por Collman e colaboradores é a diporfirina de cobalto em que os anéis são separados por dois grupos ponte amida contendo apenas 4 átomos (-C-O-N-C-) ^[318]. Para esse sistema foi proposto um mecanismo envolvendo a biscoordenação do O_2 a dois centros de cobalto cofaciais, levando ao complexo ativado de configuração $\text{PCo}^{\text{II}}\text{-O-O-Co}^{\text{III}}\text{P}$ (P = porfirina).

Mais tarde, entretanto, foi observado que a eficiência tetraeletrônica desses complexos desaparece quando o eletrodo de carbono pirolítico é substituído por um de ouro ^[331]. Nesse caso foi apontada a participação de grupos funcionais eletroativos presentes na superfície do carbono pirolítico, mais especificamente, quinonas. É interessante ressaltar que essas quinonas exibem um par reversível, observado na VC do eletrodo de carbono, e o potencial $E_{\text{p,c}}$ é muito próximo ao do par $\text{Co}^{\text{III}}\text{P}/\text{Co}^{\text{II}}\text{P}$ ^[318]. Assim, os processos redox da cobaltoporfirina e do grupo fenólico são acoplados e provavelmente são responsáveis pela inibição da formação de peróxido.

Mais recentemente, Collman *et alli* têm voltado os esforços na síntese e exploração de análogos estruturais e funcionais com estruturas bastante próximas ao do centro da citocromo *c* oxidase ^[316,333-342]. Nesse caso, o papel do centro bimetálico e dos efeitos cooperativos da estrutura orgânica no ambiente ao redor do sítio de coordenação do O_2 vêm sendo investigados. A presença do complexo de cobre imina cofacial não é essencial para o processo eletrocatalítico, porém a atividade do sítio eletroativo previne a formação de espécies reativas parcialmente

reduzidas de oxigênio, como radical hidroxila ($\text{OH}^\cdot$) e superóxido ($\text{O}_2^\cdot$) ^[341]. Um aspecto interessante é o acoplamento entre os processos eletroquímicos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ e $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}$ ($E_{1/2} = 0,1 \text{ V}$), os quais não são distinguíveis na VC ^[341].

De maneira similar, Anson *et alli* ^[343-354] focaram no estudo da redução do O_2 por $4e^-$, porém com uma abordagem diferente. Numa série de trabalhos, eles utilizaram cobalto porfirinas adsorvidas em carbono pirolítico e contendo complexos de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ou $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ coordenados aos resíduos N-piridil ou N-cianopiridil nas posições *meso*- do anel. Enquanto que *meso*-tetrakis(4-pentaaminrutêniocianofenil)porfinatocobalto(II) é capaz de catalisar a reação de $4e^-$ do O_2 até água, os correspondentes *meso*-tetrakis(4-pentaaminrutêniociano-2,6-dimetilfenil)porfinato cobalto(II) ^[343] e *meso*-tetrakis(3-pentaaminrutênio cianofenil)porfinato cobalto(II) ^[347] promovem a reação apenas até H_2O_2 . Para esses sistemas, os autores chamaram a atenção para a importância dos efeitos eletrônicos por retroligação π dos complexos de rutênio e ósmio, modulando a capacidade de transferência eletrônica do anel de cobalto(II) porfirina.

Tal modelo, entretanto, não explica a notável atividade eletrocatalítica de filmes do complexo (bem mais simples) *meso*-tetrakis(N-metil-4-piridil)porfinato cobalto(II) ^[355]. Nesse caso, os autores recorreram ao modelo em que o empilhamento de porfirinas no filme, onde a cavidade de 4~5 Å entre os anéis de porfirinas cofaciais possibilitaria a biscoordenação simultânea de O_2 a dois sítios de CoP, o que facilitaria a transferência de $4e^-$.

Resultados similares foram reportados por D'Souza e colaboradores ^[356] utilizando filmes ELSA de $\text{CoTMPyP}/\text{CoTPPS}$ e Imaoka e colaboradores ^[357] empregando filmes de $\text{RuTMPyP}/\text{CoTPPS}$ (TMPyP = tetra(N-metil 4-piridiniumil)porfirina). Em ambos, os autores atribuíram a eficiência

tetraeletrônica a biscoordenação de O_2 aos centros metálicos.

A técnica mais empregada para testar a eficiência de filmes na redução tetraeletrônica do O_2 é sem dúvida a voltametria de anel-disco rotatório (RRDE). No experimento, é efetuada uma varredura de potencial no eletrodo de disco e no anel é aplicado um potencial fixo, geralmente $E_r > 1,2$ V, suficiente para oxidar o H_2O_2 gerado no disco pela reação eletroquímica pela via bieletrônica. No entanto, espécies geradas pela redução parcial do O_2 , como $OH\cdot$ ou $O_2\cdot^-$ são extremamente reativas e tendem a reagir com o material orgânico do filme antes de atingir o eletrodo de anel.

Na Fig.7.6.3.(A) é mostrado o voltamograma RRDE do eletrodo de GC-Pt em solução de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ em que é observada a redução monoeletrônica iniciando em 0,4 V no eletrodo de disco. Com a geração de $[Fe(CN)_6]^{4-}$, este é oxidado no eletrodo de anel, mantido a 0,8 V. Pela razão entre as correntes de anel/disco obtém-se a eficiência de coleta $\eta = 0,25$. Filmes de CoTPyP, gerados pela evaporação de uma solução da porfirina em CF_3CH_2OH , são conhecidamente catalisadores bieletrônicos do O_2 (Fig.7.6.3.(B)) e portanto foram

empregados como parâmetros de comparação.

O voltamograma RDE do filme de CoTPyP na presença de $O_{2(sat.)}$ (Fig.7.6.3.(B)) exibe uma corrente catódica por volta de 0,0 V, potencial coincidente ao par Co^{III}/Co^{II} , porém não é atingido um patamar definido. A isso é atribuída a presença de sítios catalíticos em diferentes ambientes no filme [358]. A eficiência de coleta para o processo monoeletrônico de oxidação de ferricianeto, a princípio, não se aplica para o processo, mais complexo, de oxidação de H_2O_2 , devido às reações químicas acopladas e sobrepotenciais necessários, mesmo utilizando eletrodo de Pt. No entanto, com base no voltamograma RRDE do nosso catalisador bieletrônico padrão, a corrente no eletrodo de anel é bastante próxima dos $\eta = 0,25$, considerando um potencial apropriado para a medida.

O voltamograma RDE de uma solução de O_2 utilizando eletrodo modificado com filme de CoTCP (Fig.7.6.3.(C)) exibe uma corrente catódica bastante intensa iniciando em 0,25 V, que atinge um patamar bem definido por volta de 0,20 V, enquanto que praticamente não foi observada corrente no eletrodo de anel.

Fig.7.6.3. Voltamogramas RRDE de (A) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3} [Fe(CN)_6]^{3-}$, $\omega = 400 \text{ rpm}$, $E_r = 0,80 \text{ V}$ (determinação da eficiência de coleta do anel, $\eta = 0,25$), (B) de uma solução saturada de O_2 utilizando um eletrodo de GC modificado com CoTPyP e (C) CoTCP, $\omega = 1000 \text{ rpm}$, $E_r = 1,22 \text{ V}$, $\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, $pH = 4,7$.

É importante notar também que a densidade de corrente no eletrodo de disco é aproximadamente duas vezes maior em relação ao da Fig.7.6.3.(B), suportando a atribuição do mecanismo tetraeletrônico.

No caso dos filmes de CoTCP, tanto a hipótese da ativação do centro catalítico por efeitos eletrônicos induzidos pelos clusters periféricos (“modelo de Anson”) quanto da bis-coordenação do O_2 aos centros de CoP cofaciais (“modelo de Collman”) são plausíveis. Considerando que a bis-coordenação de O_2 é impedida em arranjos auto-montados de CoTCP e porfirinas aniônicas “inertes” (ZnTPPS, H_2TPPS), a investigação de suas atividades catalíticas aperfeiçoaria o entendimento do mecanismo envolvido na redução do O_2 .

O centro da ZnP não eletroativo na faixa do eletrólito suporte empregado e a ausência completa da atividade electrocatalítica foi confirmada pelo

experimento de VC de uma solução saturada de O_2 utilizando um filme do derivado de ZnTCP (Fig.7.6.4.(A)). Nesse caso, uma pequena intensificação da corrente catódica foi observada em potenciais inferiores a 0,0 V, similar ao comportamento do eletrodo de GC limpo. Esse resultado também mostra que na ausência de cobalto, a estrutura da porfirimina tetracluster é inativa na redução do O_2 .

Ao se empregar um filme de CoTCP/ZnTPPS, uma intensa corrente catalítica iniciando em 0,25 V foi observada (Fig.7.6.4.(A)). Apesar dos clusters periféricos serem inativos para a redução do O_2 , o início da reação electrocatalítica coincide com o início da redução dos clusters Ru_3O^+/Ru_3O^0 . O potencial de $E_{1/2}$ do par $Co^{III}P/Co^{II}P$ ocorre em potenciais mais negativos ($E_{1/2} = 0,08$ V, seção 5.5). Esse resultado indica que o mecanismo de redução electrocatalítica está associado ao mecanismo de condução desses filmes.

Fig.7.6.4. (A) Voltamogramas cíclicos de soluções saturadas com N_2 e O_2 (indicadas no gráfico), utilizando um filme de ZnTCP (alto) e de ELSA de CoTCP/ZnTPPS (abaixo). $20 mV.s^{-1}$, pH 4,5. (B) VC da solução saturada de O_2 utilizando filme de CoTCP/ZnTPPS a 2, 5, 10, 20 e $50 mV.s^{-1}$. Figura inserida: Gráfico de $i_{p,c}$ vs $v^{1/2}$.

No início da redução dos clusters, portadores de carga são gerados, aumentando bruscamente a condutividade (seção 5.6). A esses potenciais, uma pequena população de $\text{Co}^{\text{II}}\text{TCP}$ deve coexistir no sistema, suficiente para iniciar o processo catalítico de transferência eletrônica. Além disso, o máximo do pico catódico ($E_{p,c} = 0,21 \text{ V}$; Fig.7.6.4.(A)) coincide com $E_{1/2}(\text{Ru}_3\text{O}^+/\text{Ru}_3\text{O}^0) = 0,22 \text{ V}$. A intensidade de pico de corrente é diretamente proporcional a $v^{1/2}$, até 50 mV.s^{-1} , indicando que a reação está sendo limitada pela difusão. No entanto, em potenciais superiores a 50 mV.s^{-1} , o potencial $E_{p,c}$ é deslocado para potenciais mais negativos, sugerindo uma limitação da reação por transporte de carga dentro do filme.

A fim de obter maiores informações mecanísticas do processo eletrocatalítico, experimentos de voltametria RRDE foram realizados utilizando filmes de $\text{CoTCP}/\text{ZnTPPS}$ e H_2TPPS . Na Fig.7.6.5.(A) está ilustrado um voltamograma RRDE típico, em que foi empregado um filme de $\text{CoTCP}/\text{ZnTPPS}$. Foram obtidos curvas em forma de sigmóide e mesmo em condições de transporte de massa elevados, $\omega = 3000 \text{ rpm}$, foi observado um patamar de corrente limite bem definido.

A corrente devido à oxidação de H_2O_2 é praticamente ausente e no gráfico, a curva correspondente foi multiplicada por 50, para ser melhor visualizada (Fig.7.6.5.(A)), indicando que apenas uma pequena quantidade de peróxido está sendo produzida durante a reação. Os filmes são bastante estáveis, sendo possível executar centenas de experimentos eletrocatalíticos, sem perda significativa da atividade. Isso é um forte indício de que espécies reativas de oxigênio como radical hidroxila e superóxido, que reagiriam com o material porfirínico inativando o catalisador, não devem estar

sendo formados. Os gráficos de Levich para o filme $\text{CoTCP}/\text{ZnTPPS}$ são lineares mesmo a altas frequências de rotação, porém para o derivado base livre da TPPS, uma pequena curvatura foi observada para $\omega > 2000 \text{ rpm}$ (Fig.7.6.5.(B)), indicando o início do processo limitado pela transferência de carga.

Os resultados obtidos com o catalisador padrão para um processo bielettrônico corroboram a curva teórica de Levich e Koutecky-Levich para a reação envolvendo $2e^-$ (Fig.7.6.5.(B-C)), suportando nosso modelo. Os gráficos de Koutecky-Levich também são lineares, porém as inclinações tanto para os catalisadores tetraelettrônicos quanto bielettrônicos excedem às curvas teóricas (Fig.7.6.5.(C)). De qualquer maneira, as inclinações das retas para os filmes ELSA de CoTCP aproximam-se da reta teórica para um processo envolvendo $4e^-$.

A partir das correntes I_k obtidas dos gráficos de Levich gerados dos experimentos em solução saturada com O_2 e ar e filmes de $\text{CoTCP}/\text{H}_2\text{TPPS}$, pode-se estimar a constante cinética $k_f \sim 10^6 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$. A partir desse valor, também é possível se estimar a frequência de *turn-over* (k_s) do catalisador, pelo intercepto do gráfico de I_k^{-1} vs C_0^{-1} , como indicado pela Eq.7.6.I. [359,360].

$$I_k^{-1} = (nFE_{\text{cat}}k_s)^{-1} + (nFE_{\text{cat}}k_1C_0)^{-1} \quad (\text{Eq.7.6.I}),$$

onde E_{cat} é a quantidade de sítios catalíticos ativos (em mols) envolvidos na transferência eletrônica. O valor exato de E_{cat} é incerto e consideramos igual ao número de espécies adsorvidas ($\Gamma \times A$).

Deste modo, foi encontrado um valor $k_s = 9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, que é uma ordem de grandeza maior que a frequência de *turn-over* atingido pela citocromo *c* oxidase em solução e condições fisiológicas [361,362].

Fig.7.6.5. (A) Voltamogramas RRDE de um eletrodo GC modificado com filme CoTCP/ZnTPPS ($\Gamma = 4 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$) obtidos em solução saturada com O_2 . A corrente no eletrodo de anel a 3000 rpm foi multiplicada por 50 para melhor visualização. $E_r = 1,22 \text{ V}$, $\text{pH} = 4,5$, $100 < \omega < 3000 \text{ rpm}$ indicados no gráfico. (B) Gráficos de Levich gerados a partir dos dados de (A) (-●-) e também dos filmes de CoTCP/ H_2TPPS (-■-) em solução de $\text{O}_{2(\text{sat.})}$. As curvas teóricas para a reação de $2e^-$ e $4e^-$ são indicadas por linhas tracejadas. Os pontos experimentais (-x-) correspondem aos dados obtidos com filme de CoTPyP em solução $\text{O}_{2(\text{sat.})}$, utilizados como padrão de reação bielettrônica. (C) Gráficos de Koutecky-Levich correspondentes.

O resultado indica que a reação de redução por $4e^-$ promovida pela CoTCP é limitada pela transferência eletrônica heterogênea, visto que a espécie ativa é renovada rapidamente. Isso deve estar associado ao fato do potencial envolvido na geração da espécie catalítica $\text{Co}^{\text{III}}\text{P}/\text{Co}^{\text{II}}\text{P}$ ser muito próximo aos dos clusters periféricos, $\text{Ru}_3\text{O}^+/\text{Ru}_3\text{O}^0$, responsáveis pela alta condutividade redox (*hopping* - seção 5.6.). Essa deve ser a razão pela qual esses catalisadores baseados em filmes de CoTCP são tão eficientes.

Enzimas imobilizadas em eletrodos normalmente exibem atividades muito inferiores às observadas *in vivo*. Isso se deve parcialmente a destruição da estrutura quaternária e/ou terciária da enzima quando imobilizada no meio artificial. Além disso, o

centro catalítico encontra-se no interior da enzima que é um arcabouço protéico isolante. Abruña *et alli* ^[363] mostraram que ao se utilizar mediadores redox que se ligam à enzima, a comunicação eletrônica entre o eletrodo e o centro catalítico é aperfeiçoando. Deste modo, a atividade do biossensor retém a atividade enzimática observada quando esta encontra-se livre.

No caso da CoTCP, o centro da metaloporfirina está rodeado por um ambiente de alta densidade de carga e aliado ao acoplamento entre os potenciais de $E_{1/2}$ da $\text{Co}^{\text{III}}\text{P}/\text{Co}^{\text{II}}\text{P}$ e $\text{Ru}_3\text{O}^+/\text{Ru}_3\text{O}^0$, deve garantir uma alta comunicação eletrônica com o centro da metaloporfirina. Além disso, devido a proximidade entre o $E_{1/2}$ ($\text{Ru}_3\text{O}^+/\text{Ru}_3\text{O}^0$) e o $E_{p,c}$ ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$), a participação essencial dos clusters periféricos

na redução por $4e^-$ do O_2 pode envolver a transferência eletrônica por esfera externa em uma ou mais etapas das transferências monoelétrônicas para o oxigênio, prevenindo a liberação de espécies reativas devido às reduções parciais, tais como $OH^\cdot$ ou O_2^- e mesmo H_2O_2 . Esse papel seria similar ao atribuído para o complexo de Cu_B na citocromo *c* oxidase^[341].

Considerando que a reação de redução do O_2 passa por um estado de transição $\{TCP\}Co-O_2$, o mecanismo pode ser descrito pelo modelo de Michaelis-Mentem. Assim, os parâmetros de Michaelis-Mentem K_M e k_c podem ser obtidos do gráfico de I_k^{-1} vs C_0^{-1} , em que K_M e k_c estão relacionados com a inclinação e o intercepto, respectivamente, do gráfico correspondente ao de Lineweaver-Burk, conforme indicado na Eq.7.6.II.^[364,365].

$$I_k^{-1} = \frac{K_M}{nFAk_c\Gamma} \frac{1}{C_0} + \frac{1}{nFAk_c\Gamma} \quad (\text{Eq.7.6.II.})$$

No entanto, apenas dois pontos experimentais ($O_{2(sat.)}$ e $ar_{(sat.)}$), aliado às incertezas associadas, impossibilitam a determinação desses parâmetros com precisão aceitável.

A reação de redução do O_2 envolve também $4H^+$ e é fortemente dependente do pH. A utilização de tampão acetato pH 4,5 é bastante conveniente porque o filme de CoTCP/M'TPPS permanece estável e o meio fornece prótons para a reação. A dependência da reação com o pH do meio foi explorada por voltametria RRDE em pH 3,0, 6,0 e 7,0. Enquanto a atividade tetraelétrica é observada em pH 3 e 4,5, em pH 6,0 o mecanismo passa a ser bieletônico, atribuído pela intensificação da corrente do eletrodo de anel e pela mudança na inclinação dos gráficos de Levich e Koutecky-Levich (Fig.7.6.6.(A)).

Em pH 7,0, a corrente associada à oxidação de H_2O_2 aproxima-se do valor referente à eficiência de coleta do eletrodo de anel, porém a corrente de disco se torna independente da velocidade de rotação, indicando que a reação não é mais limitada pelo transporte de massa nem transferência eletrônica. Deste modo, as equações de Levich e Koutecky-Levich não se aplicam e a comparação da inclinação dos gráficos de I vs C_0 , e dos seus recíprocos, não tem sentido. Considerando que o filme porfirínico permanece estável em pH 7,0, é plausível que o processo de transferência de próton se torne a etapa limitante.

Na Fig.7.6.6.(B) estão plotados os valores de I_k^{-1} vs pH da solução eletrolítica, de onde se pode verificar a região de $3 < \text{pH} < 5,5$ como sendo a de maior eficiência do processo. A pequena diminuição observada em pH 3,0 deve-se a diminuição da estabilidade do filme devido à alta acidez do meio.

Fig.7.6.6. (A) Gráficos de Koutecky-Levich para os experimentos de RDE para filmes de CoTCP/ H_2 TPPS em solução saturada de O_2 em diversos pH's. (B) Gráfico de I_k^{-1} em função do pH da solução eletrolítica.

Fig.7.6.7. (A) Voltamogramas RRDE de um eletrodo Au modificado com filme CoTCP/ H_2TPPS ($\Gamma = 4 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$) obtidos em solução saturada com O_2 . $E_r = 1,22 \text{ V}$, $\text{pH} = 4,5$, $100 < \omega < 2000 \text{ rpm}$ indicados no gráfico. (B) Gráficos de Levich gerados a partir dos dados de (A) (-●-) e também dos filmes de CoTCP/ H_2TPPS imobilizados em eletrodos de GC para comparação (-■-) em solução de $\text{O}_{2(\text{sat.})}$. As curvas teóricas para a reação de $2e^-$ e $4e^-$ são indicadas por linhas tracejadas. (C) Gráficos de Koutecky-Levich correspondentes.

Fig.7.6.8. Voltamogramas cíclicos de eletrodos de GC modificados com filmes de (A) CoTCP/FeTPPS e (B) CoTCP/MnTPPS obtidos e soluções saturadas com N_2 e O_2 . $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{pH} 4,5$.

A influência do material empregado como eletrodo na reação eletrocatalítica foi explorada por experimentos de RRDE em que o eletrodo de GC foi substituído por um similar de Au. Este teste é muito importante, pois tanto filmes de bis-cobaltoporfirinas quanto CoP coordenadas a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ sofrem inativação quando imobilizados em eletrodos de ouro no lugar de carbono pirolítico.

Os voltamogramas RRDE e gráficos de Levich e Koutecky-Levich obtidos com um eletrodo de Au modificado com filme de CoTCP/ H_2TPPS estão mostrados na Fig. 7.6.7.. Foram observadas intensificações na corrente do eletrodo de anel, porém mesmo no pior caso (2000 rpm) ela representa menos que 20 % de conversão de O_2 a H_2O_2 , indicando que a grande maioria da reação está procedendo pela via de $4e^-$.

Os resultados obtidos até 2000 rpm foram bastante similares aos obtidos com eletrodo modificado de GC, indicando que o material do eletrodo não tem influência significativa sobre a atividade eletrocatalítica da CoTCP. O mesmo foi observado empregando-se filmes de CoTCP/ ZnTPPS .

Os resultados mostram que os filmes de CoTCP atuam como catalisadores moleculares para a reação de redução por $4e^-$ do oxigênio e que o mecanismo não envolve a bis-coordenação do O_2 a dois sítios metálicos. Filmes auto-montados de

CoTCP/ FeTPPS e MnTPPS foram preparados para investigar a condição em que ambas metaloporfirinas são cataliticamente ativas na redução do O_2 . Na Fig. 7.6.8.(A) é mostrado um VC típico de um filme de CoTCP/ FeTPPS em solução de $\text{O}_{2(\text{sat.})}$, em que se observa o máximo do pico de corrente em 0,21 V, e o processo parece ser determinado pela atividade da CoTCP. No entanto, empregando-se um filme de MnTCP/ FeTPPS nas mesmas condições, observa-se uma corrente catalítica com uma inclinação menos acentuada mantendo o potencial de máximo $E_{p,c} = -0,09$ V.

A MnTCP também é capaz de promover a redução tetraeletrônica do O_2 a H_2O , porém com eficiência muito menor que a CoTCP. No voltamograma da Fig. 7.6.8.(B), a participação da FeTPPS é evidenciada pelo fato da corrente catalítica aproximar-se do $E_{1/2}$ do par $\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}$ (seção 5.5). No entanto, a FeTPPS é capaz de reduzir o O_2 somente até H_2O_2 . Nos respectivos voltamogramas RRDE foram observados intensificações na corrente do eletrodo de anel, porém bem menor que a eficiência de coleta ($\eta = 0,25$) do eletrodo. Apesar da aproximação esperada entre os anéis porfirínicos (de 4 a 5 Å) na estrutura de empilhamento π , o que deveria facilitar a bis-coordenação de O_2 a dois sítios metálicos, todos os resultados sugerem que as MTCP e $\text{M}'\text{TPPS}$ catalisam a reação de redução do O_2 independentemente

Capítulo 8

8. Computação molecular

8.1. Visão geral

Uma das maiores expectativas da nanotecnologia concerne à eletrônica molecular ^[366], especialmente devido aos limites da microeletrônica, em relação a velocidade, dimensão e dissipação de energia, estendidos ano após ano. Um dos fatos mais frustrantes é que apesar da tecnologia *top-down* de circuitos integrados alcançar ordens de centenas de nanômetros, fornecendo maior densidade de componentes num mesmo chip, uma porção cada vez maior do chip é inutilizada. Por isso, pode-se supor que os próximos processadores não serão muito melhores que os atuais ^[367].

Nesse sentido, novos paradigmas como computação química ou *biocomputing* surgem como alternativas. Esse tipo de computação baseia-se nos sistemas vivos, em que espécies químicas, tais como NO, dopamina, Ca^{2+} , hormônios, etc., carregam informações e receptores localizados nas membranas celulares reconhecem e transduzem os sinais para dentro da célula. Em sistemas vivos superiores, a comunicação que integra o funcionamento do organismo é efetuada pelos sistemas nervoso e endócrino, consistindo no sistema mais complexo existente, onde nossa mente opera. Os neurônios são células que integram o sistema nervoso e são responsáveis pelo transporte de informações.

Os neurônios transmitem os sinais elétricos através de longas distâncias por meio de pulsos de corrente. Esses impulsos nervosos são promovidos por gradientes de

potencial (*action potential*) através da membrana, promovidos pela ação de bombas iônicas específicas, em particular (Na^+ - K^+)-ATPase. O *action potential* faz com que o sinal seja propagado pelo axônio até alcançar os dendritos, onde ocorre a sinapse e a comunicação entre neurônios. Nas terminações dos dendritos localizam-se vesículas que, devido ao potencial gerado pelo impulso nervoso, liberam neurotransmissores, os quais carregam o sinal até o neurônio seguinte. Isso ocorre por difusão da molécula.

Em termos de eficiência de transmissão de sinal ou processamento, os neurônios são muito menos eficientes que chips de silício. Enquanto a transmissão de um sinal através de um axônio, controlado pelo gradiente de potencial e ação dos canais iônicos, ocorre em tempos da ordem de ms, em transistores de silício, a transferência do sinal, dado pelo transporte de carga na banda de condução do semicondutor, possui tempos de μs (seção 6.3). A grande diferença dos dois sistemas que garante a velocidade de processamento de nossas mentes consiste no paralelismo de processamento no sistema nervoso. Portanto, a lógica binária não deverá ser mais utilizada como base de processamento nos sistemas que estão para surgir.

A computação molecular deverá basear-se em aspectos dinâmicos (incluindo efeitos quânticos) e reconhecimento molecular, em que sistemas químicos relativamente simples possibilitarão o processamento de informações de alta complexidade. De qualquer maneira, sistemas químicos análogos a dispositivos

que operam na lógica binária servem como protótipos de sistemas que poderão vir a ser a base dos novos paradigmas da computação molecular.

O requisito principal para o desenvolvimento da computação molecular consiste na habilidade de utilizar funções lógicas, promovidas por dispositivos moleculares, tais como, chaves (*switches*)^[89,368-371], fios moleculares^[372,373], retificadores^[169] e portais lógicos^[374-380].

Portais lógicos são dispositivos importantes que permitem o processamento de informação e computação, por meio da transdução de sinais. Em princípio, toda a computação binária poderia ser efetuada por três portais básicos AND, OR e NOT. Além desses, existe o portal lógico mais simples e óbvio constituído de uma entrada e uma saída que é o portal YES, em que o sinal de entrada (*input*) é igual ao de saída (*output*). Por exemplo, um resistor exibe o comportamento de um portal YES.

O portal NOT corresponde a negação do YES, isto é, os sinais são invertidos, como mostrado na tabela da verdade da Fig.8.1.1.(3). Quando, respeitados os critérios do sistema de entradas e saídas, o input correspondente ao “bit” 0 é aplicado ao portal NOT, o output será 1 e vice versa. O portal AND trabalha com duas entradas e uma saída. Nesse portal é necessário que os sinais de entrada sejam simultâneos, 0 e 0 ou 1 e 1, para que tenha uma resposta da mesma natureza (Fig.8.1.1.(1)). O portal OR também trabalha com dois inputs porém, apenas uma das entradas afirmativas é suficiente para produzir um output afirmativo (Fig.8.1.1.(2)). As combinações desses três portais lógicos conferem novos portais, como NAND, NOR, XOR, XNOR, etc.. É importante ressaltar que a convenção de inputs e outputs não precisa necessariamente ser a mesma para diferentes portais lógicos.

Fig.8.1.1. Tabelas da verdade dos três portais lógicos básicos (AND, OR, NOT) e símbolos correspondentes.

Diversos exemplos de sistemas químicos que atuam como portais lógicos vem sendo descritos. Balzani *et alli*^[381] vêm descrevendo diversos protótipos de portais lógicos baseados em sistemas químicos, porém a grande maioria opera em solução e consistem em sistemas irreversíveis, impossíveis de serem aplicados. Zauner e Conrad^[382] propuseram um sistema que se comporta como um portal XOR baseado na atividade catalítica da malato desidrogenase na presença de cofatores. Num sistema fluídico, a reação da enzima com o substrato é monitorada por um espectrofotômetro. No reator, são adicionados cofatores Mg^{2+} e Ca^{2+} que correspondem aos inputs e a absorbância monitorada corresponde ao output.

Para se obter dispositivos mais eficientes em que essa não é dependente da difusão, é necessário se construir dispositivos que operem em estado sólido. Assim, a imobilização das espécies inteligentes num substrato se torna essencial. Stoddart e colaboradores^[376] reportaram um dispositivo sólido baseado num rotaxano (Fig.1.1.3.) imobilizado que foi explorado como portais AND e OR. Mais recentemente, Miyashita *et alli*^[383] construíram um portal AND baseado num filme polimérico.

8.2. Filmes de ETRP: Portais lógicos AND, OR, e NOT.

Os filmes de ETRP possuem uma propriedade singular, podendo efetuar as três funções lógicas básicas, num único sistema químico integrado. Esses filmes exibem propriedades fotoeletroquímicas, como visto na seção 6.2. Na presença de solução saturada com O₂, fotocorrente catódica é observada apenas em potenciais inferiores a 0,28 V (E_{fb}), devido à formação de camada

de depleção. Nesse sentido, potencial e/ou fótons podem ser utilizados como inputs e a fotocorrente monitorada como o output.

Por outro lado, esses mesmos filmes também exibem propriedades eletrocatalíticas na oxidação de redutores, como NO₂⁻, SO₃²⁻, ácido ascórbico, [Fe(CN)₆]⁴⁻, etc. (Cap.7.). A corrente catalítica anódica é observada somente em potenciais superiores a 0,8 V (vs Ag/AgCl), quando ocorre a oxidação de Ru^{II} para Ru^{III}. Isso é bastante apropriado pois esse material tem um comportamento recíproco de outputs em relação a corrente e potencial. O papel da ETRP nas reações está sumarizado no esquema da Fig.8.2.1.. As reações eletrocatalíticas envolvendo ferricianeto (1) e ácido ascórbico (2) são promovidas pela oxidação das espécies em solução pelos complexos de Ru^{III}, ou seja, pela vacância gerada no HOMO (Fig.8.2.1.). Por outro lado, quando o filme de ETRP é irradiado com luz, o estado excitado de mais baixa energia é rapidamente acessado. Este estado é gerado a partir do LUMO centrado no anel porfirínico. O alto poder redutor da espécie excitada promove a transferência eletrônica para a espécie aceitadora presente na solução, no caso o O₂ (Fig.8.2.1.).

Fig.8.2.1. Esquema ilustrando os processos promovidos pela ETRP empregados como funções lógicas. (1) Reações eletrocatalíticas de oxidação de (1) ferricianeto e (2) ácido ascórbico envolvendo o HOMO da supermolécula. A reação de redução fotoinduzida do O₂ (3) tem participação do LUMO.

Fig.8.2.2. Foto do arranjo FIA montado sobre uma fonte luminosa. Soluções de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e ácido ascórbico $1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ foram adicionados por meio do injetor mostrado na figura.

O dispositivo protótipo empregado para efetuar funções lógicas consiste na célula FIA (seção 7.5.) em que um eletrodo de $\text{SnO}_2:\text{F}^-$ modificado com filme molecular de ETRP foi utilizado. O sistema FIA é um sistema fluídico bastante prático e a adição de redutores e solução de O_2 é facilmente efetuada pela alça de adição.

De modo a irradiar luz ao eletrodo, a base de acrílico foi polida e o arranjo foi montado sobre uma fonte luminosa, como mostrado na imagem da Fig.8.2.2..

Deste modo, experimentos foram conduzidos de modo a demonstrar a viabilidade de tal sistema. Os portais lógicos AND e OR podem ser obtidos apenas explorando o sistema eletroquímico. Considerando os potenciais aplicado $0,0 \text{ V} = "0"$ e $0,8 \text{ V} = "1"$ como input1 e a presença de um redutor, no caso ferricianeto input2, o portal lógico AND é gerado, pois para que a

corrente catalítica (output) seja obtida, são necessários input1 e input2 simultaneamente. Na Fig.8.2.3.(A) é mostrada uma sequência de potencial e injeções que mostram este comportamento.

O processo de catálise redox promovida pela ETRP não é específico e tanto ferricianeto como ácido ascórbico são oxidados, desde que o potencial seja mantido em $0,8 \text{ V}$, configurando um portal OR (Fig.8.2.3.(B)).

Fig.8.2.3. Cronoamperogramas correspondentes a saída (outputs) dos portais lógicos construídos a partir do dispositivo FIA baseado em filme de ETRP. (A) AND, (B) Or e (C) NOT. (1) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, (2) Ác. Ascórbico. Detalhes são encontrados no texto.

1. AND

Input 1 (potential) 0.0V=0; 0.8V=1	Input 2 ([Fe(CN) ₆] ⁴⁻)	Output (current)
0	0	0
1	0	0
0	1	0
1	1	1

2. OR

Input 1 (Ascorbic acid)	Input 2 ([Fe(CN) ₆] ⁴⁻)	Output (current)
0	0	0
1	0	1
0	1	1
1	1	1

3. NOT

Input (potential) 0.0V=0; 0.8V=1	Output (photocurrent)
0	1
1	0

Fig.8.2.4. Tabelas da verdade dos três portais lógicos básicos (AND, OR, NOT). Os critérios de entradas e saídas estão indicados.

Na seqüência de injeções da Fig.8.2.3.(B) foram utilizadas soluções de mesma concentração de ferricianeto e ácido ascórbico, onde a corrente referente à adição de ácido ascórbico é o dobro por se tratar de uma reação envolvendo dois elétrons (seção 7.4.).

O portal NOT foi explorado utilizando o sistema fotoeletroquímico. Mantendo-se a atribuição do input “0” = 0,0V e “1” = 0,8 V, a saída, dada pela variação de corrente, será invertida, pois a fotocorrente é observada somente quando input = “0”, como mostrado na seqüência da Fig.8.2.3.(C). Cada pulso de corrente em 0,0 V corresponde a uma seqüência *On-Off* da fonte irradiante.

No sistema de portais lógicos, o filme transdutor tem, com certa abstração, correlação direta aos receptores localizados nas membranas celulares. Assim como esses convertem sinais externos em sinais de outra natureza que serão processados em organelas ou no núcleo, o sistema de portal lógico converte sinais químicos e de luz em sinais elétricos, que são detectados pelos equipamentos e podem ser posteriormente processados em outros dispositivos.

Na Fig.8.2.4. as tabelas da verdade estão novamente descritas, porém com os critérios utilizados de entradas e saídas indicados, de modo a resumir os resultados obtidos.

Capítulo 9

9. Considerações Finais

Atualmente, muitos esforços vêm sendo voltados para se criar um vínculo mais forte entre pesquisa acadêmica e tecnologia. Essa idéia tem uma relação bastante intensa com os conceitos fundamentais que direcionam a Química Supramolecular e a Nanotecnologia, os quais visam sobretudo a exploração das propriedades e funções de espécies moleculares. Essas propriedades e funções são exploradas nas aplicações em dispositivos, como sensores químicos, células solares, dispositivos de eletrônica molecular, etc.. Muitos dos dispositivos são baseados em propriedades e reações que ocorrem nos materiais no estado sólido e em interfaces. Assim, estudos envolvendo filmes possuem grande importância, pois proporciona a melhor compreensão dos fatores que determinam as eficiências dos dispositivos.

Nesse trabalho, os estudos foram voltados para a caracterização de filmes de porfirinas supramoleculares, preparados por métodos de auto-montagem eletrostática e eletropolimerização, sendo o método de eletropolimerização *in situ* uma estratégia inédita e motivo de uma patente. A aplicação mais explorada destes filmes foi a preparação de sensores eletroquímicos. No entanto, verificou-se a necessidade da caracterização do material e dos mecanismos de condução desses eletrodos modificados, explorando assim técnicas de microscopia de varredura por sonda e eletroquímicas, como VC e EIS. Por meio dessas técnicas foi possível caracterizar os tipos de empacotamento em função dos métodos de preparação desses filmes e o efeito desses sobre os mecanismos de transporte de elétrons. Esses estudos

cobriram também a caracterização fotoeletroquímica desses filmes, visando principalmente verificar a influência dos mecanismos de condução nas respostas às excitações com radiação mono- e policromáticas. Além disso, esses materiais foram explorados em células fotoeletroquímicas de Grätzel, onde foi observado que o papel do tipo de empacotamento sobre a resposta fotoeletroquímica também é presente neste tipo de dispositivo.

Nos estudos de eletrocatalise, a técnica mais apropriada para caracterização é a voltametria RDE, pela qual foi possível a determinação das constantes cinéticas de transferência eletrônica heterogênea filme / substrato. Dentro desses estudos, foi verificado que a eficiência dos catalisadores redox pode ser prevista pela equação de Marcus. Além disso, estudos sistemáticos foram voltados para a reação de redução por $4e^-$ do O_2 , em que o mecanismo de ativação da espécie ativa do catalisador foi determinado. Dentre todos os estudos realizados neste trabalho, este se destaca, principalmente pela importância tecnológica dessa reação.

Com o intuito de conceber dispositivos práticos de análise baseados nesses filmes porfirínicos, uma célula de FIA foi construída e a resposta da faixa de operação foi coerente com o projetado. Essa célula de FIA foi adaptada para operar funções lógicas, utilizando uma metodologia bastante distinta dos exemplos já descritos. Nesse caso, as operações lógicas foram obtidas a partir de

reações eletrocatalíticas e processos fotoeletroquímicos promovidos pelo filme da porfirina supramolecular. Essa metodologia (apesar de muito mais rústica) tem uma relação com os processos empregados em sistemas vivos, onde mecanismos de sinalização e reconhecimento molecular possuem papéis fundamentais.

O trabalho abordou diversos aspectos da química desses filmes de porfirinas supramoleculares, empregando-se diversas técnicas e inferindo-se modelos teóricos já

estabelecidos, porém muitas vezes voltados para a química de espécies em solução. A intensão dessa abordagem é gerar uma ponte entre os estudos “clássicos” de caracterização de supermoléculas em solução com os estudos de processos de interface, que não se limitam a eletrodos quimicamente modificados com filmes constituídos por multicamadas, mas também de filmes de monocamadas, nanopartículas estabilizadas com SAM's, junções de moléculas isoladas, etc..

Capítulo 10

10. Bibliografia

- [1] C. Sealy, *Materials Today*, 7 (January) **2004**, 17.
- [2] R. P. Feynman, *Engineering and Science*, 23, **1960**, 22-36.
- [3] K. E. Drexler, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 78, **1981**, 5275-5278.
- [4] D. Voet e J. G. Voet, *Biochemistry*; 2 ed.; John Wiley & Sons, Inc., **1995**.
- [5] P. D. Boyer, *Biochim. & Biophys. Acta*, 1140, **1993**, 215-250.
- [6] P. D. Boyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 37, **1998**, 2297-2307.
- [7] H. Noji, R. Yasuda, M. Yoshida e K. Kinosita, *Nature*, 386, **1997**, 299-302.
- [8] Y. Sambongi, Y. Iko, M. Tanabe, H. Omote, A. Iwamoto-Kihara, I. Ueda, T. Yanagida, Y. Wada e M. Futai, *Science*, 286, **1999**, 1722-1724.
- [9] J. D. Badjic, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi e J. F. Stoddart, *Science*, 303, **2004**, 1845-1849.
- [10] C. Dietrich-Buchecker, M. C. Jimenez-Molero, V. Sartor e J. P. Sauvage, *Pure & Appl. Chem.*, 75, **2003**, 1383-1393.
- [11] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo e J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 39, **2000**, 3349-3391.
- [12] R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Ricketts e J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, **1993**, 1301-1303.
- [13] H. R. Tseng, S. A. Vignon, P. C. Celestre, J. Perkins, J. O. Jeppesen, A. Di Fabio, R. Ballardini, M. T. Gandolfi, M. Venturi, V. Balzani e J. F. Stoddart, *Chem.-a, Eur. J.*, 10, **2004**, 155-172.
- [14] R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi e M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, 34, **2001**, 445-455.
- [15] R. Ballardini, V. Balzani, A. Di Fabio, M. T. Gandolfi, J. Becher, J. Lau, M. B. Nielsen e J. F. Stoddart, *New J. Chem*, 25, **2001**, 293-298.

- [16] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, K. R. Dress, E. Ishow, C. J. Kleverlaan, O. Kocian, J. A. Preece, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi e S. Wenger, *Chem.-a, Eur. J.*, **6**, **2000**, 3558-3574.
- [17] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, E. C. Constable, A. Credi, O. Kocian, S. J. Langford, J. A. Preece, L. Prodi, E. R. Schofield, N. Spencer, J. F. Stoddart e S. Wenger, *Chem.-a, Eur. J.*, **4**, **1998**, 2413-2422.
- [18] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, I. Baxter, A. Credi, M. C. T. Fyfe, M. T. Gandolfi, M. Gomez-Lopez, M. V. Martinez-Diaz, A. Piersanti, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White e D. J. Williams, *J. Am Chem. Soc.*, **120**, **1998**, 11932-11942.
- [19] R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, D. Marquis, L. Perez-Garcia e J. F. Stoddart, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 81-89.
- [20] R. Ballardini, V. Balzani, W. Dehaen, A. E. Dell'Erba, F. M. Raymo, J. F. Stoddart e M. Venturi, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 591-602.
- [21] P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, O. Kocian, D. Pasini, L. Prodi, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White e D. J. Williams, *Chem.-a, Eur. J.*, **4**, **1998**, 590-607.
- [22] A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems. A Chemical Approach to Nanotechnology*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1994**.
- [23] E. Vrachnou, M. Gratzel e A. J. McEvoy, *J. Electroanal. Chem.*, **258**, **1989**, 193-205.
- [24] B. Oregan, J. Moser, M. Anderson e M. Gratzel, *J. Phys. Chem.*, **94**, **1990**, 8720-8726.
- [25] B. Oregan e M. Gratzel, *Nature*, **353**, **1991**, 737-740.
- [26] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphrybaker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos e M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, **1993**, 6382-6390.
- [27] S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, F. P. Rotzinger, R. HumphryBaker, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, V. Shklover e T. Haibach, *Inorg. Chem.*, **36**, **1997**, 5937-5946.
- [28] K. Kalyanasundaram e M. Gratzel, *Coord. Chem. Rev.*, **177**, **1998**, 347-414.
- [29] J. E. Moser, P. Bonnote e M. Gratzel, *Coord. Chem. Rev.*, **171**, **1998**, 245-250.
- [30] A. Hagfeldt e M. Gratzel, *Acc. Chem. Res.*, **33**, **2000**, 269-277.
- [31] R. Huber, S. Sporlein, J. E. Moser, M. Gratzel e J. Wachtveitl, *J. Phys. Chem., B*, **104**, **2000**, 8995-9003.
- [32] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever e M. Gratzel, *Coord. Chem. Rev.*, **208**, **2000**, 213-225.
- [33] C. R. Rice, M. D. Ward, M. K. Nazeeruddin e M. Gratzel, *New J. Chem.*, **24**, **2000**, 651-652.

- [34] M. Gratzel, *Pure & Appl. Chem.*, **73**, **2001**, 459-467.
- [35] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar e M. Gratzel, *Chem. Commun.*, **2002**, 2972-2973.
- [36] J. N. Clifford, E. Palomares, K. Nazeeruddin, R. Thampi, M. Gratzel e J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, **2004**, 5670-5671.
- [37] L. de la Garza, G. Jeong, P. A. Liddell, T. Sotomura, T. A. Moore, A. L. Moore e D. Gust, *J. Phys. Chem., B*, **107**, **2003**, 10252-10260.
- [38] G. Steinberg-Yfrach, J. L. Rigaud, E. N. Durantini, A. L. Moore, D. Gust e T. A. Moore, *Nature*, **392**, **1998**, 479-482.
- [39] G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S. C. Hung, A. L. Moore, D. Gust e T. A. Moore, *Nature*, **385**, **1997**, 239-241.
- [40] S. N. Smirnov, P. A. Liddell, I. V. Vlassiouk, A. Teslja, D. Kuciauskas, C. L. Braun, A. L. Moore, T. A. Moore e D. Gust, *J. Phys. Chem., A*, **107**, **2003**, 7567-7573.
- [41] G. K. Ramachandran, J. K. Tomfohr, J. Li, O. F. Sankey, X. Zarate, A. Primak, Y. Terazono, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, L. A. Nagahara e S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem., B*, **107**, **2003**, 6162-6169.
- [42] D. Gust, T. A. Moore e A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **34**, **2001**, 40-48.
- [43] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, A. N. Macpherson, A. Lopez, J. M. Degraziano, I. Gouni, E. Bittersmann, G. R. Seely, F. Gao, R. A. Nieman, X. C. C. Ma, L. J. Demanche, S. C. Hung, D. K. Luttrull, S. J. Lee e P. K. Kerrigan, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, **1993**, 11141-11152.
- [44] I. M. Bennett, H. M. V. Farfano, F. Bogani, A. Primak, P. A. Liddell, L. Otero, L. Sereno, J. J. Silber, A. L. Moore, T. A. Moore e D. Gust, *Nature*, **420**, **2002**, 398-401.
- [45] T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J. C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehman, G. A. Nemeth e A. L. Moore, *Nature*, **307**, **1984**, 630-632.
- [46] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, **1988**, 1009-1020.
- [47] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, **1988**, 1021-1027.
- [48] J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, **1988**, 89-112.
- [49] J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, **1990**, 1304 - 1319.
- [50] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*; VCH: Weinheim, **1995**.
- [51] J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macnicol, F. Vögtle e J.-M. Lehn, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Pergamon: New York, **1996**.
- [52] H. Furuta, T. Asano e T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, **1994**, 767-768.

- [53] H. Furuta, H. Maeda e A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, **2000**, 803-807.
- [54] R. Guillard, C. P. Gros, F. Bolze, F. Jerome, Z. P. Ou, J. G. Shao, J. Fischer, R. Weiss e K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **40**, **2001**, 4845-4855.
- [55] J. L. Sessler, T. D. Mody, G. W. Hemmi e V. Lynch, *Inorg. Chem.*, **32**, **1993**, 3175-3187.
- [56] D. Dolphin, *The Porphyrins*; Academic Press: New York, **1978**.
- [57] K. M. Kadish, K. M. Smith e R. Guillard, *The Porphyrin Handbook*; 1st ed. ed.; Academic Press: San Diego, **2000**.
- [58] H. Engelkamp, S. Middelbeek e R. J. M. Nolte, *Science*, **284**, **1999**, 785-788.
- [59] D. Y. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed, L. Chaker e P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, **2002**, 6604-6612.
- [60] H. P. Li, B. Zhou, Y. Lin, L. R. Gu, W. Wang, K. A. S. Fernando, S. Kumar, L. F. Allard e Y. P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, **2004**, 1014-1015.
- [61] E. B. Fleischer e A. M. Shachter, *Inorg. Chem.*, **30**, **1991**, 3763-3769.
- [62] M. L. Merlau, W. J. Grande, S. T. Nguyen e J. T. Hupp, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **156**, **2000**, 79-84.
- [63] P. Dastidar, H. Krupitsky, Z. Stein e I. Goldberg, *J. Incl. Phen., Mol. Rec. Chem.*, **24**, **1996**, 241-262.
- [64] T. Komatsu, K. Yamada, E. Tsuchida, U. Siggel, C. Bottcher e J. H. Fuhrhop, *Langmuir*, **12**, **1996**, 6242-6249.
- [65] E. Tsuchida, T. Komatsu, K. Arai, K. Yamada, H. Nishide, C. Bottcher e J. H. Fuhrhop, *J. Chem. Soc. - Chem. Commun.*, **1995**, 1063-1064.
- [66] P. Dastidar, Z. Stein, I. Goldberg e C. E. Strouse, *Supramol. Chem.*, **7**, **1996**, 257-&.
- [67] R. K. Kumar e I. Goldberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, **1998**, 3027-3030.
- [68] H. L. Anderson e J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, **1990**, 1400-1403.
- [69] S. Anderson, H. L. Anderson e J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, **1992**, 907-910.
- [70] S. Anderson, H. L. Anderson e J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. - Perkin Trans. 1*, **1995**, 2247-2254.
- [71] S. Anderson, H. L. Anderson e J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. - Perkin Trans. 1*, **1995**, 2255-2267.
- [72] D. W. J. McCallien e J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, **1995**, 6611-6612.
- [73] J. K. M. Sanders, *Pure & Appl. Chem.*, **72**, **2000**, 2265-2274.

- [74] N. Solladie, J. C. Chambron e J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, **1999**, 3684-3692.
- [75] J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, **31**, **1998**, 611-619.
- [76] J. M. Kern, J. P. Sauvage, J. L. Weidmann, N. Armaroli, L. Flamigni, P. Ceroni e V. Balzani, *Inorg. Chem.*, **36**, **1997**, 5329-5338.
- [77] L. Flamigni, A. M. Talarico, J. C. Chambron, V. Heitz, M. Linke, N. Fujita e J. P. Sauvage, *Chem.-a, Eur. J.*, **10**, **2004**, 2689-2699.
- [78] J. P. Collin, A. Harriman, V. Heitz, F. Odobel e J. P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.*, **148**, **1996**, 63-69.
- [79] J. C. Chambron, C. O. Dietrichbuchecker, V. Heitz, J. F. Nierengarten, J. P. Sauvage, C. Pascard e J. Guilhem, *Pure & Appl. Chem.*, **67**, **1995**, 233-240.
- [80] J. C. Chambron, S. Chardonnoibat, A. Harriman, V. Heitz e J. P. Sauvage, *Pure & Appl. Chem.*, **65**, **1993**, 2343-2349.
- [81] J. C. Chambron, V. Heitz e J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, **1993**, 12378-12384.
- [82] M. Andersson, M. Linke, J. C. Chambron, J. Davidsson, V. Heitz, L. Hammarstrom e J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, **2002**, 4347-4362.
- [83] D. B. Amabilino, C. O. DietrichBuchecker, A. Livoreil, L. PerezGarcia, J. P. Sauvage e J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, **1996**, 3905-3913.
- [84] D. B. Amabilino e J. P. Sauvage, *Chem. Commun.*, **1996**, 2441-2442.
- [85] M. E. Kosal e K. S. Suslick, *J. Solid State Chem.*, **152**, **2000**, 87-98.
- [86] M. E. Kosal, J. H. Chou, S. R. Wilson e K. S. Suslick, *Nature Materials*, **1**, **2002**, 118-121.
- [87] D. W. Smithenry, S. R. Wilson e K. S. Suslick, *Inorg. Chem.*, **42**, **2003**, 7719-7721.
- [88] C. M. Drain, J. D. Batteas, G. W. Flynn, T. Milic, N. Chi, D. G. Yablon e H. Sommers, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **99**, **2002**, 6498-6502.
- [89] C. M. Drain, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **99**, **2002**, 5178-5182.
- [90] C. M. Drain, F. Nifiatis, A. Vasenko e J. D. Batteas, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **37**, **1998**, 2344-2347.
- [91] K. D. Benkstein, C. L. Stern, K. E. Splan, R. C. Johnson, K. A. Walters, F. W. M. Vanhelfmont e J. T. Hupp, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2818-2822.
- [92] K. F. Czaplewski, J. T. Hupp e R. Q. Snurr, *Adv. Mater.*, **13**, **2001**, 1895-+.
- [93] G. A. Mines, B.-C. Tzeng, K. J. Stevenson, J. Li e J. T. Hupp, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **41**, **2002**, 154-157.
- [94] K. E. Splan, A. M. Massari e J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. B*, **108**, **2004**, 4111-4115.

- [95] M. E. Williams, K. J. Stevenson, A. M. Massari e J. T. Hupp, *Anal. Chem.*, **72**, **2000**, 3122-3128.
- [96] M. E. Williams, K. D. Benkstein, C. Abel, P. H. Dinolfo e J. T. Hupp, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **99**, **2002**, 5171-5177.
- [97] P. Battioni, E. Cardin, M. Louloudi, B. Schollhorn, G. A. Spyroulias, D. Mansuy e T. G. Traylor, *Chem. Commun.*, **1996**, 2037-2038.
- [98] B. Duong, R. Arechabaleta e N. J. Tao, *J. Electroanal. Chem.*, **447**, **1998**, 63-69.
- [99] G. Roslonek e J. Taraszewska, *J. Electroanal. Chem.*, **325**, **1992**, 285-300.
- [100] S. Trevin, F. Bedioui, M. G. G. Villegas e C. BiedCharreton, *J. Mater. Chem.*, **7**, **1997**, 923-928.
- [101] J. Manriquez, J. L. Bravo, S. Gutierrez-Granados, S. S. Succar, C. Bied-Charreton, A. A. Ordaz e F. Bedioui, *Anal. Chim. Acta*, **378**, **1999**, 159-168.
- [102] A. Ciszewski e G. Milczarek, *J. Electroanal. Chem.*, **469**, **1999**, 18-26.
- [103] T. R. I. Cataldi, E. Desimoni, G. Ricciardi e F. Lelj, *Electroanalysis*, **7**, **1995**, 435-441.
- [104] D. M. Adams, L. Brus, C. E. D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C. R. Kagan, P. V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus, R. M. Metzger, M. E. Michel-Beyerle, J. R. Miller, M. D. Newton, D. R. Rolison, O. Sankey, K. S. Schanze, J. Yardley e X. Y. Zhu, *J. Phys. Chem., B*, **107**, **2003**, 6668-6697.
- [105] X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris e S. M. Lindsay, *Science*, **294**, **2001**, 571-574.
- [106] K. Araki, H. Endo, H. Tanaka e T. Ogawa, *Jap. J. Appl. Phys.*, **2**, **43**, **2004**, L634-L636.
- [107] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruña, P. L. McEuen e D. C. Ralph, *Nature*, **417**, **2002**, 722-725.
- [108] K. W. Hipps, *Science*, **294**, **2001**, 536-537.
- [109] G. H. Bernstein, I. Amlani, A. O. Orlov, C. S. Lent e G. L. Snider, *Nanotechnology*, **10**, **1999**, 166-173.
- [110] C. S. Lent, B. Isaksen e M. Lieberman, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, **2003**, 1056-1063.
- [111] D. Astruc, *Electron transfer and radical processes in transition-metal chemistry*; VCH: New York, **1995**.
- [112] H. Taube, *Science*, **226**, **1984**, 1028-1036.
- [113] H. Taube, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, **1984**, 329-339.
- [114] A. M. Zwickel e H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, **1959**, 2915-2915.

- [115] C. Creutz e H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, **1969**, 3988-&.
- [116] D. O. Cowan e F. Kaufman, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, **1970**, 219-&.
- [117] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43**, **1965**, 3477-&.
- [118] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43**, **1965**, 2654-&.
- [119] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43**, **1965**, 679-&.
- [120] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, **67**, **1963**, 853-&.
- [121] R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.*, **1960**, 21-31.
- [122] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **24**, **1956**, 966-978.
- [123] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **26**, **1957**, 867-871.
- [124] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **26**, **1957**, 872-877.
- [125] R. A. Marcus, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, **1959**, C71-C72.
- [126] R. A. Marcus, *Electrochim. Acta*, **13**, **1968**, 995-&.
- [127] R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, **1993**, 1111-1121.
- [128] N. S. Hush, *J. Electroanal. Chem.*, **470**, **1999**, 170-195.
- [129] N. S. Hush, *J. Electroanal. Chem.*, **460**, **1999**, 5-29.
- [130] N. S. Hush, *Electrochim. Acta*, **13**, **1968**, 1005-&.
- [131] S. F. A. Kettle, *Physical inorganic chemistry : a coordination chemistry approach*; Spektrum: Oxford, **1996**.
- [132] F. A. Cotton, *Chemical applications of group theory*; 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, **1971**.
- [133] M. S. Chan e A. C. Wahl, *J. Phys. Chem.*, **82**, **1978**, 2542-2549.
- [134] D. K. Liu, B. S. Brunschwig, C. Creutz e N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, **1986**, 1749-1755.
- [135] S. Fukuzumi, *Electron transfer chemistry of porphyrins and metalloporphyrins - Electron transfer*; em *The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith e R. Guillard, Eds.; Academic Press: Amsterdam, **2000**; Vol. 8; pp 115-146.
- [136] D. N. Beratan, J. N. Onuchic, J. R. Winkler e H. B. Gray, *Science*, **258**, **1992**, 1740-1741.
- [137] D. N. Beratan, J. N. Betts e J. N. Onuchic, *Science*, **252**, **1991**, 1285-1288.
- [138] H. B. Gray e J. R. Winkler, *Ann. Rev. Biochem*, **65**, **1996**, 537-561.

- [139] R. A. Scott, A. G. Mauk e H. B. Gray, *J. Chem. Educ.*, **62**, **1985**, 932-938.
- [140] J. J. Regan, B. E. Ramirez, J. R. Winkler, H. B. Gray e B. G. Malmstrom, *J. Bioenerg. Biomembr.*, **30**, **1998**, 35-39.
- [141] J. R. Winkler, A. J. Di Bilio, N. A. Farrow, J. H. Richards e H. B. Gray, *Pure Appl. Chem.*, **71**, **1999**, 1753-1764.
- [142] F. A. Tezcan, B. R. Crane, J. R. Winkler e H. B. Gray, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **98**, **2001**, 5002-5006.
- [143] F. A. Tezcan, W. M. Findley, B. R. Crane, S. A. Ross, J. G. Lyubovitsky, H. B. Gray e J. R. Winkler, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **99**, **2002**, 8626-8630.
- [144] J. G. Lyubovitsky, H. B. Gray e J. R. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, **2002**, 5481-5485.
- [145] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Barrett, L. O. Harding, L. R. Makings, P. A. Liddell, F. C. Deschryver, M. Vanderauweraer, R. V. Bensasson e M. Rougee, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, **1988**, 321-323.
- [146] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, G. Seely, P. Liddell, D. Barrett, L. O. Harding, X. C. Ma, S. J. Lee e F. Gao, *Tetrahedron*, **45**, **1989**, 4867-4891.
- [147] W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner e M. R. Wasielewski, *Nature*, **396**, **1998**, 60-63.
- [148] W. B. Davis, M. A. Ratner e M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, **2001**, 7877-7886.
- [149] W. B. Davis, M. A. Ratner e M. R. Wasielewski, *Chem. Phys.*, **281**, **2002**, 333-346.
- [150] E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, A. V. Gusev, M. A. Ratner e M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, **2004**, 5577-5584.
- [151] A. B. Thomas e E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, **1957**, 1843-1848.
- [152] S. Dovidauskas, K. Araki e H. E. Toma, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, **4**, **2000**, 727-735.
- [153] S. Dovidauskas, H. E. Toma, K. Araki, H. C. Sacco e Y. Iamamoto, *Inorg. Chim. Acta*, **305**, **2000**, 206-213.
- [154] K. Araki, S. Dovidauskas, H. Winnischofer, A. D. P. Alexiou e H. E. Toma, *J. Electroanal. Chem.*, **498**, **2001**, 152-160.
- [155] K. Araki, L. Angnes, C. M. N. Azevedo e H. E. Toma, *J. Electroanal. Chem.*, **397**, **1995**, 205-210.
- [156] M. M. Toyama, M. Franco, L. H. Catalani, K. Araki e H. E. Toma, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **118**, **1998**, 11-17.
- [157] H. Winnischofer, S. D. Lima, K. Araki e H. E. Toma, *Anal. Chim. Acta*, **480**, **2003**, 97-107.

- [158] K. Araki, H. Winnischofer, H. E. B. Viana, M. M. Toyama, F. M. Engelmann, I. Mayer, A. L. B. Formiga e H. E. Toma, *J. Electroanal. Chem.*, **562**, **2004**, 145-152.
- [159] C. M. N. Azevedo, K. Araki, L. Angnes e H. E. Toma, *Electroanalysis*, **10**, **1998**, 467-471.
- [160] K. Araki e H. E. Toma, *Electrochim. Acta*, **44**, **1999**, 1577-1583.
- [161] H. N. Kim, S. W. Keller, T. E. Mallouk, J. Schmitt e G. Decher, *Chem. Mat.*, **9**, **1997**, 1414-1421.
- [162] G. Decher, *Science*, **277**, **1997**, 1232-1237.
- [163] Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose e T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, **1995**, 6117-6123.
- [164] K. Araki, M. J. Wagner e M. S. Wrighton, *Langmuir*, **12**, **1996**, 5393-5398.
- [165] O. Fussarydel, H. T. Zhang, J. T. Hupp e C. R. Leidner, *Inorg. Chem.*, **28**, **1989**, 1533-1537.
- [166] G. Binnig e H. Rohrer, *Surf. Sci.*, **126**, **1983**, 236-244.
- [167] J. Tersoff e D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, **1983**, 1998-2001.
- [168] J. Tersoff e D. R. Hamann, *Phys. Rev., B*, **31**, **1985**, 805-813.
- [169] T. Reda, A. F. Collings, C. Barton e P. Lukins, *J. Phys. Chem. B*, **107**, **2003**, 13774-13781.
- [170] R. M. Feenstra, G. Meyer, F. Moresco e K. H. Rieder, *Phys. Rev. B*, **66**, **2002**.
- [171] V. Ramachandran e R. M. Feenstra, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, **1999**, 1000-1003.
- [172] C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton e C. M. Lieber, *Science*, **265**, **1994**, 2071-2074.
- [173] A. Noy, C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, M. S. Wrighton e C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, **1995**, 7943-7951.
- [174] S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung e C. M. Lieber, *Nature*, **394**, **1998**, 52-55.
- [175] S. S. Wong, J. D. Harper, P. T. Lansbury e C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, **1998**, 603-604.
- [176] J. H. Hafner, C. L. Cheung, T. H. Oosterkamp e C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B*, **105**, **2001**, 743-746.
- [177] R. E. Palmer e Q. Guo, *Phys. Chem., Chem. Phys.*, **4**, **2002**, 4275-4284.
- [178] L. T. Lee, M. D. da Silva e F. Galembeck, *Langmuir*, **19**, **2003**, 6717-6722.

- [179] J. Hofkens, L. Latterini, P. Vanoppen, H. Faes, K. Jeuris, S. DeFeyter, J. Kerimo, P. F. Barbara, F. C. DeSchryver, A. E. Rowan e R. J. M. Nolte, *J. Phys. Chem. B*, **101**, **1997**, 10588-10598.
- [180] A. Schenning, F. B. G. Benneker, H. P. M. Geurts, X. Y. Liu e R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, **1996**, 8549-8552.
- [181] I. Yin, Q. Guo, R. E. Palmer, N. Bampos e J. K. M. Sanders, *J. Phys. Chem. B*, **107**, **2003**, 209-216.
- [182] J. H. Kang e X. Y. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, **2003**, 3248-3250.
- [183] F. Chao, M. Costa, G. Jin e C. Tian, *Electrochim. Acta*, **39**, **1994**, 197-209.
- [184] N. M. D. Brown, H. X. You, R. J. Forster e J. G. Vos, *J. Mater. Chem.*, **1**, **1991**, 517-523.
- [185] K. Araki, H. Endo, G. Masuda e T. Ogawa, *Chem. Eur. J.*, **10**, **2004**, 1-11.
- [186] M. M. Toyama. *Contribuição à química supramolecular de 3,4-tetra(piridil)porfirazinas tetrarutenadas*. Doutorado, *Instituto de Química*, Universidade de São Paulo, **2003**, São Paulo.
- [187] T. N. Milic, N. Chi, D. G. Yablon, G. W. Flynn, J. D. Batteas e C. M. Drain, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **41**, **2002**, 2117-2119.
- [188] S. Senthilarasu, S. Velumani, R. Sathyamoorthy, A. Subbarayan, J. A. Ascencio, G. Canizal, P. J. Sebastian, J. A. Chavez e R. Perez, *Appl. Phys. A-Mater.*, **77**, **2003**, 383-389.
- [189] R. W. Murray, *Chemically Modified Electrodes - Electroanalytical Chemistry - A Series of Advances*; A. J. Bard, Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1984**; Vol. 13; pp 191-368.
- [190] C. E. D. Chidsey e R. W. Murray, *Science*, **231**, **1986**, 25-31.
- [191] H. D. Abruna, *Coord. Chem. Rev.*, **86**, **1988**, 135-189.
- [192] M. E. G. Lyons, *Electroactive Polymer Electrochemistry*; Plenum Press: New York, **1994**.
- [193] E. Laviron, *Voltammetric methods for study of adsorbed species - Electroanalytical Chemistry - A Series of Advances*; A. J. Bard, Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1984**; Vol. 12; pp 53-157.
- [194] H. Matsuda, K. Aoki e K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.*, **217**, **1987**, 1-13.
- [195] H. Matsuda, K. Aoki e K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.*, **217**, **1987**, 15-32.
- [196] B. Trémillon, *Eletrochimie analytique et réaction en solution. Tome 2. Réactions et méthodes électrochimiques.*; Masson: Paris, **1993**; Vol. 2.
- [197] A. W. Bott, *Current Separations*, **11**, **1992**, 61-65.
- [198] R. D. Armstrong, B. Lindholm e M. Sharp, *J. Electroanal. Chem.*, **202**, **1986**, 69-74.

- [199] S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **337**, **1992**, 127-145.
- [200] S. Fletcher, *J. Chem Soc. - Faraday Trans.*, **89**, **1993**, 311-320.
- [201] W. J. Albery, C. M. Elliott e A. R. Mount, *J. Electroanal. Chem.*, **288**, **1990**, 15-34.
- [202] W. J. Albery e A. R. Mount, *J. Electroanal. Chem.*, **305**, **1991**, 3-18.
- [203] W. J. Albery e A. R. Mount, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, **89**, **1993**, 2487-2497.
- [204] R. P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, **210**, **1986**, 1-19.
- [205] I. Rubinstein, E. Sabatani e J. Rishpon, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, **1987**, 3078-3083.
- [206] D. N. Blauch e J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, **1992**, 3323-3332.
- [207] C. P. Andrieux e J. M. Saveant, *J. Phys. Chem.*, **92**, **1988**, 6761-6767.
- [208] C. P. Andrieux e J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **111**, **1980**, 377-381.
- [209] C. P. Andrieux, P. Hapiot e J. M. Saveant, *J. Phys. Chem.*, **92**, **1988**, 5987-5992.
- [210] J. M. Saveant, *J. Phys. Chem.*, **92**, **1988**, 4526-4532.
- [211] N. A. Surridge, C. S. Sosnoff, R. Schmehl, J. S. Facci e R. W. Murray, *J. Phys. Chem.*, **98**, **1994**, 917-923.
- [212] H. D. Abruna, *Modern techniques for in-situ interface characterization*; VCH Publishers, Inc.: New York, **1991**.
- [213] A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*; 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc: New York, **2001**.
- [214] D. A. Buttry e M. D. Ward, *Chem. Rev.*, **92**, **1992**, 1355-1379.
- [215] H. E. Toma e K. Araki, *Curr. Org. Chem.*, **6**, **2002**, 21-34.
- [216] M. Gouterman, *J. Mol. Spectr.*, **6**, **1961**, 138-&.
- [217] M. Gouterman, *Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings - Physical Chemistry Part. A; em The Porphyrins*; D. Dolphin, Ed.; Academic Press: New York, **1978**; Vol. 3; pp 1-.
- [218] M. Gouterman, L. C. Snyder e G. H. Wagniere, *J. Mol. Spectr.*, **11**, **1963**, 108-&.
- [219] M. Kasha, *Radiation Res.*, **20**, **1963**, 55-&.
- [220] R. M. Hochstrasser e M. Kasha, *Photochem. & Photobio.*, **3**, **1964**, 317-331.
- [221] S. N. Kuester, M. M. McGuire e S. M. Drew, *J. Electroanal. Chem.*, **452**, **1998**, 13-18.
- [222] S. L. Bommarito, S. P. Lowerybretz e H. D. Abruna, *Synlett*, **1993**, 375-385.

- [223] K. Takada, G. D. Storrier, F. Pariente e H. D. Abruna, *J. Phys. Chem. B*, **102**, **1998**, 1387-1396.
- [224] J. R. C. da Rocha, G. J. F. Demets, M. Bertotti, K. Araki e H. E. Toma, *J. Electroanal. Chem.*, **526**, **2002**, 69-76.
- [225] M. M. Toyama, G. J. F. Demets, K. Araki e H. E. Toma, *Electrochem. Commun.*, **2**, **2000**, 749-753.
- [226] M. F. Mathias e O. Haas, *J. Phys. Chem.*, **96**, **1992**, 3174-3182.
- [227] M. F. Mathias e O. Haas, *J. Phys. Chem.*, **97**, **1993**, 9217-9225.
- [228] C. G. Cameron e P. G. Pickup, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, **1999**, 7710-7711.
- [229] C. G. Cameron, T. J. Pittman e P. G. Pickup, *J. Phys. Chem. B*, **105**, **2001**, 8838-8844.
- [230] D. J. Diaz, J. E. Hudson, G. D. Storrier, H. D. Abruna, N. Sundararajan e C. K. Ober, *Langmuir*, **17**, **2001**, 5932-5938.
- [231] E. F. Dalton, N. A. Surridge, J. C. Jernigan, K. O. Wilbourn, J. S. Facci e R. W. Murray, *Chem. Phys.*, **141**, **1990**, 143-157.
- [232] G. A. Snook, Y. Cooney, T. E. Keyes e R. J. Forster, *Langmuir*, **18**, **2002**, 9874-9881.
- [233] A. Hagfeldt e M. Gratzel, *Chem. Rev.*, **95**, **1995**, 49-68.
- [234] H. Gerischer, M. Michelbe, F. Rebentro e H. Tributsch, *Electrochim. Acta*, **13**, **1968**, 1509-&.
- [235] T. Renouard, R. A. Fallahpour, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever e M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **41**, **2002**, 367-378.
- [236] M. A. Butler e D. S. Ginley, *Chem. Phys. Lett.*, **47**, **1977**, 319-321.
- [237] M. A. Butler, *J. Appl. Phys.*, **48**, **1977**, 1914-1920.
- [238] M. A. Butler e D. S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, **1977**, C130-C130.
- [239] S. Sunde, G. Hagen e R. Odegard, *J. Electroanal. Chem.*, **345**, **1993**, 59-82.
- [240] R. Degryse, W. P. Gomes, F. Cardon e J. Vennik, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, **1975**, 711-712.
- [241] E. M. Giroto, W. A. Gazotti e M. A. De Paoli, *J. Phys. Chem. B*, **104**, **2000**, 6124-6127.
- [242] J. Linnros, *J. Appl. Phys.*, **84**, **1998**, 275-283.
- [243] H. Reiss e A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **89**, **1985**, 4207-4213.
- [244] D. Wohrle e D. Meissner, *Adv. Mater.*, **3**, **1991**, 129-138.

- [245] J. A. Moss, J. M. Stipkala, J. C. Yang, C. A. Bignozzi, G. J. Meyer, T. J. Meyer, X. G. Wen e R. W. Linton, *Chem. Mater.*, **10**, **1998**, 1748-+.
- [246] K. E. Splan, M. H. Keefe, A. M. Massari, K. A. Walters e J. T. Hupp, *Inorg. Chem.*, **41**, **2002**, 619-621.
- [247] M. E. G. Lyons, *Sensors*, **2**, **2002**, 473-506.
- [248] M. E. G. Lyons, *Sensors*, **1**, **2001**, 215-228.
- [249] S. E. Creager e P. T. Radford, *J. Electroanal. Chem.*, **500**, **2001**, 21-29.
- [250] K. S. Alleman, K. Weber e S. E. Creager, *J. Phys. Chem.*, **100**, **1996**, 17050-17058.
- [251] R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, **13**, **1980**, 135-141.
- [252] M. S. Wrighton, *Acc. Chem. Res.*, **12**, **1979**, 303-310.
- [253] W. J. Albery e A. R. Hillman, *J. Electroanal. Chem.*, **170**, **1984**, 27-49.
- [254] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, **112**, **1980**, 1-9.
- [255] C. P. Andrieux e J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **93**, **1978**, 163-168.
- [256] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, **131**, **1982**, 61-75.
- [257] H. Daifuku, I. Yoshimura, I. Hirata, K. Aoki, K. Tokuda e H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **199**, **1986**, 47-68.
- [258] Y. W. Xie e F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **384**, **1995**, 145-153.
- [259] A. E. Williams, J. A. Johnson, L. J. Lund e Z. J. Kabala, *J. Environm. Qual.*, **27**, **1998**, 1147-1157.
- [260] A. E. Williams, L. J. Lund, J. A. Johnson e Z. J. Kabala, *Environm. Sci. Technol.*, **32**, **1998**, 32-39.
- [261] I. A. Wolff e A. Wasserman, *Science*, **177**, **1972**, 15-&.
- [262] P. F. Swann, *J. Sci. Food & Agricult.*, **26**, **1975**, 381-382.
- [263] R. D. Cox e C. W. Frank, *J. Anal. Toxicol.*, **6**, **1982**, 148-152.
- [264] Y. G. Huang, J. D. Ji e Q. N. Hou, *Mutant. Res. Fund. Mol. Mech. Mutagen.*, **358**, **1996**, 7-14.
- [265] M. J. Moorcroft, J. Davis e R. G. Compton, *Talanta*, **54**, **2001**, 785-803.
- [266] A. J. Bard, R. Parsons e J. Jordan, *Standard potentials in aqueous solution*; 1st Ed. ed.; Marcel Dekker: New York, **1985**.

- [267] O. Einsle, A. Messerschmidt, R. Huber, K. P. M. H. e F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11737-11745.
- [268] J. A. Halfen e W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, **1994**, 5475-5476.
- [269] J. A. Halfen, S. Mahapatra, M. M. Olmstead e W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, **1994**, 2173-2174.
- [270] W. B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **30**, **1991**, 4877-4880.
- [271] J. B. Lee, J. A. Hunt e J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, **1998**, 6053-6061.
- [272] E. I. Tocheva, F. I. Rosell, A. G. Mauk e M. E. P. Murphy, *Science*, **304**, **2004**, 867-870.
- [273] M. H. Barley, K. Takeuchi, W. R. Murphy e T. J. Meyer, *J. Chem. Soc. - Chem. Commun.*, **1985**, 507-508.
- [274] J. N. Younathan, K. S. Wood e T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **31**, **1992**, 3280-3285.
- [275] S. H. Cheng e Y. O. Su, *Inorg. Chem.*, **33**, **1994**, 5847-5854.
- [276] C. S. Fung e K. Y. Wong, *J. Electroanal. Chem.*, **401**, **1996**, 263-268.
- [277] A. P. Doherty e J. G. Vos, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, **88**, **1992**, 2903-2907.
- [278] M. R. Rhodes, M. H. Barley e T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **30**, **1991**, 629-635.
- [279] I. Taniguchi, N. Nakashima, K. Matsushita e K. Yasukouchi, *J. Electroanal. Chem.*, **224**, **1987**, 199-209.
- [280] M. Ebadi e A. B. P. Lever, *J. Porphyr. Phthalocya.*, **7**, **2003**, 529-539.
- [281] J. E. Toth e F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, **1989**, 2444-2451.
- [282] J. J. Zhang, A. B. P. Lever e W. J. Pietro, *Inorg. Chem.*, **33**, **1994**, 1392-1398.
- [283] A. P. Doherty, M. A. Stanley, D. Leech e J. G. Vos, *Anal. Chim. Acta*, **319**, **1996**, 111-120.
- [284] D. Lexa, J. M. Saveant, H. J. Schafer, K. B. Su, B. Vering e D. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, **1990**, 6162-6177.
- [285] D. Lexa, J. M. Saveant, K. B. Su e D. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, **1987**, 6464-6470.
- [286] C. P. Andrieux, O. Haas e J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, **1986**, 8175-8182.
- [287] A. R. Guadalupe, X. H. Chen, B. P. Sullivan e T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **32**, **1993**, 5502-5512.
- [288] T. J. Meyer e M. H. V. Huynh, *Inorg. Chem.*, **42**, **2003**, 8140-8160.
- [289] A. Llobet, P. Doppelt e T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **27**, **1988**, 514-520.

- [290] L. K. Stultz, R. A. Binstead, M. S. Reynolds e T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, **1995**, 2520-2532.
- [291] S. A. Adeyemi, A. Dovletoglou, A. R. Guadalupe e T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **31**, **1992**, 1375-1383.
- [292] J. M. Calvert e T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **21**, **1982**, 3978-3989.
- [293] J. C. Dobson e T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **27**, **1988**, 3283-3291.
- [294] P. J. Carter, C. C. Cheng e H. H. Thorp, *J. Am. Chem.*, **120**, **1998**, 632-642.
- [295] B. T. Farrer, J. S. Pickett e H. H. Thorp, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, **2000**, 549-553.
- [296] N. Gupta, N. Grover, G. A. Neyhart, W. G. Liang, P. Singh e H. H. Thorp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, **1992**, 1048-1050.
- [297] N. Gupta, N. Grover, G. A. Neyhart, P. Singh e H. H. Thorp, *Inorg. Chem.*, **32**, **1993**, 310-316.
- [298] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **29**, **1990**, 1271-1285.
- [299] F. C. Anson, *J. Phys. Chem.*, **84**, **1980**, 3336-3338.
- [300] M. Dominguez, A. Aldaz e F. Sanchez-Burgos, *J. Electroanal. Chem.*, **68**, **1976**, 345-354.
- [301] M. M. Baizer e H. Lund, *Organic electrochemistry*; 3rd Ed. ed.; Marcel Dekker: New York, **1991**.
- [302] S. Yoshikawa, K. Shinzawa-Itoh e T. Tsukihara, *J. Bioenerg. Biomembr.*, **30**, **1998**, 7-14.
- [303] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono e S. Yoshikawa, *Science*, **269**, **1995**, 1069-1074.
- [304] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono e S. Yoshikawa, *Science*, **272**, **1996**, 1136-1144.
- [305] S. Yoshikawa, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, E. Yamashita, N. Inoue, M. Yao, M. J. Fei, C. P. Libeu, T. Mizushima, H. Yamaguchi, T. Tomizaki e T. Tsukihara, *Science*, **280**, **1998**, 1723-1729.
- [306] S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig e H. Michel, *Nature*, **376**, **1995**, 660-669.
- [307] C. Ostermeier, A. Harrenga, U. Ermler e H. Michel, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **94**, **1997**, 10547-10553.
- [308] M. Wikstrom, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.*, **1655**, **2004**, 241-247.
- [309] D. Bloch, I. Belevich, A. Jasaitis, C. Ribacka, A. Puustinen, M. I. Verkhovsky e M. Wikstrom, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **101**, **2004**, 529-533.

- [310] J. E. Morgan, M. I. Verkhovsky, G. Palmer e M. Wikstrom, *Biochemistry*, **40**, **2001**, 6882-6892.
- [311] T. Kitagawa e T. Ogura, *J. Bioenerg. Biomembr.*, **30**, **1998**, 71-79.
- [312] M. Fabian, W. W. Wong, R. B. Gennis e G. Palmer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **96**, **1999**, 13114-13117.
- [313] M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, G. T. Babcock e M. Wikstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, **2000**, 12848-12858.
- [314] K. S. Suslick e T. J. Reinert, *J. Chem. Educ.*, **62**, **1985**, 974-983.
- [315] J. P. Collman, R. Boulatov e C. J. Sunderland, *Functionnal and structural analogs of the dioxygen reduction site in terminal oxidases. - Bioinorganic and Bioorganic Chemistry; em The Porphyrin Handbook*; K. M. Kadish, K. M. Smith e R. Guillard, Eds.; Academic Press: Amsterdam, **2003**; Vol. *11*; pp 1-49.
- [316] J. P. Collman, *Inorg. Chem.*, **36**, **1997**, 5145-5155.
- [317] J. P. Collman e L. Fu, *Accounts Chem. Res.*, **32**, **1999**, 455-463.
- [318] R. R. Durand, C. S. Bencosme, J. P. Collman e F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, **1983**, 2710-2718.
- [319] Y. Lemest, M. Lher, J. Courtotcoupez, J. P. Collman, E. R. Evitt e C. S. Bencosme, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, **1983**, 1286-1287.
- [320] Y. Lemest, M. Lher, J. Courtotcoupez, J. P. Collman, E. R. Evitt e C. S. Bencosme, *J. Electroanal. Chem.*, **184**, **1985**, 331-346.
- [321] Y. Lemest, M. Lher, J. P. Collman, N. H. Hendricks e L. McElweewhite, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, **1986**, 533-535.
- [322] Y. Lemest, M. Lher, J. P. Collman, K. Kim, N. H. Hendricks e S. Helm, *J. Electroanal. Chem.*, **234**, **1987**, 277-295.
- [323] E. Ngameni, Y. Lemest, M. Lher, J. P. Collman, N. H. Hendricks e K. Kim, *J. Electroanal. Chem.*, **220**, **1987**, 247-257.
- [324] E. Ngameni, A. Laouenan, M. Lher, C. Hinnen, N. H. Hendricks e J. P. Collman, *J. Electroanal. Chem.*, **301**, **1991**, 207-226.
- [325] J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. A. Lopez, A. Tabard, R. Guillard, W. K. Seok, J. A. Ibers e M. Lher, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, **1992**, 9869-9877.
- [326] Y. Lemest, M. Lher, N. H. Hendricks, K. Kim e J. P. Collman, *Inorg. Chem.*, **31**, **1992**, 835-847.
- [327] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht e J. E. Hutchison, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **33**, **1994**, 1537-1554.

- [328] R. Guillard, S. Brandes, C. Tardieux, A. Tabard, M. Lher, C. Miry, P. Gouerec, Y. Knop e J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, **1995**, 11721-11729.
- [329] J. P. Collman, M. S. Ennis, D. A. Offord, L. L. Chng e J. H. Griffin, *Inorg. Chem.*, **35**, **1996**, 1751-&.
- [330] J. P. Collman e H. T. Fish, *Inorg. Chem.*, **35**, **1996**, 7922-7923.
- [331] J. E. Hutchison, T. A. Postlethwaite, C. H. Chen, K. W. Hathcock, R. S. Ingram, W. Ou, R. W. Linton, R. W. Murray, D. A. Tyvoll, L. L. Chng e J. P. Collman, *Langmuir*, **13**, **1997**, 2143-2148.
- [332] J. P. Collman, L. L. Chng e D. A. Tyvoll, *Inorg. Chem.*, **34**, **1995**, 1311-1324.
- [333] J. P. Collman, P. C. Herrmann, B. Boitrel, X. M. Zhang, T. A. Eberspacher, L. Fu, J. L. Wang, D. L. Rousseau e E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, **1994**, 9783-9784.
- [334] J. P. Collman, T. Eberspacher, L. Fu e P. C. Herrmann, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **117**, **1997**, 9-20.
- [335] J. P. Collman, L. Fu, P. C. Herrmann e X. M. Zhang, *Science*, **275**, **1997**, 949-951.
- [336] J. P. Collman, L. Fu, P. C. Herrmann, Z. Wang, M. Rapta, M. Broring, R. Schwenninger e B. Boitrel, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **37**, **1998**, 3397-3400.
- [337] J. P. Collman, M. Rapta, M. Broring, L. Raptova, R. Schwenninger, B. Boitrel, L. Fu e M. L'Her, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, **1999**, 1387-1388.
- [338] J. P. Collman, A. S. Chien, T. A. Eberspacher, M. Zhong e J. I. Brauman, *Inorg. Chem.*, **39**, **2000**, 4625-4629.
- [339] J. P. Collman, Z. Wang, M. Zhong e L. Zeng, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. I*, **8**, **2000**, 1217-1221.
- [340] J. P. Collman, M. Zhong, S. Costanzo e C. Zhang, *J. Org. Chem.*, **66**, **2001**, 8252-8256.
- [341] R. Boulatov, J. P. Collman, I. M. Shiryayeva e C. J. Sunderland, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, **2002**, 11923-11935.
- [342] J. P. Collman, R. Boulatov, C. J. Sunderland e L. Fu, *Chem. Rev.*, **104**, **2004**, 561-588.
- [343] B. Steiger e F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **36**, **1997**, 4138-4140.
- [344] I. Bhugun e F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **35**, **1996**, 7253-7259.
- [345] C. N. Shi, B. Steiger e F. C. Anson, *Pure Appl. Chem.*, **67**, **1995**, 319-322.
- [346] C. Kang e F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **34**, **1995**, 2771-2780.
- [347] B. Steiger e F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **34**, **1995**, 3355-3357.
- [348] C. N. Shi e F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **34**, **1995**, 4554-4561.

- [349] C. N. Shi e F. C. Anson, *Electrochim. Acta*, **39**, **1994**, 1613-1619.
- [350] C. N. Shi e F. C. Anson, *Inorg. Chim. Acta*, **225**, **1994**, 215-227.
- [351] B. Steiger e F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **33**, **1994**, 5767-5779.
- [352] B. Steiger, C. Shi e F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **32**, **1993**, 2107-2113.
- [353] C. N. Shi e F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **31**, **1992**, 5078-5083.
- [354] E. H. Song, C. N. Shi e F. C. Anson, *Langmuir*, **14**, **1998**, 4315-4321.
- [355] C. N. Shi e F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **37**, **1998**, 1037-1043.
- [356] F. D'Souza, Y. Y. Hsieh e G. R. Deviprasad, *Chem. Commun.*, **1998**, 1027-1028.
- [357] T. Imaoka, S. Nakazawa e K. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **2001**, 412-413.
- [358] R. Z. Jiang e F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **305**, **1991**, 171-184.
- [359] A. Lindgren, F. D. Munteanu, I. G. Gazaryan, T. Ruzgas e L. Gorton, *J. Electroanal. Chem.*, **458**, **1998**, 113-120.
- [360] T. Ruzgas, L. Gorton, J. Emneus e G. Markovarga, *J. Electroanal. Chem.*, **391**, **1995**, 41-49.
- [361] J. W. Taanman e R. A. Capaldi, *J. Biol. Chem.*, **267**, **1992**, 22481-22485.
- [362] S. B. Vik e R. A. Capaldi, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **94**, **1980**, 348-354.
- [363] Z. Naal, J. H. Park, S. Bernhard, J. P. Shapleigh, C. A. Batt e H. D. Abruna, *Anal. Chem.*, **74**, **2002**, 140-148.
- [364] M. E. G. Lyons, C. A. Fitzgerald e M. R. Smyth, *Analyst*, **119**, **1994**, 855-861.
- [365] M. E. G. Lyons, C. H. Lyons, A. Michas e P. N. Bartlett, *Analyst*, **117**, **1992**, 1271-1280.
- [366] M. A. Reed e T. Lee, *Molecular Nanoelectronics*; American Scientific Publishers: Stevenson Ranch, **2003**.
- [367] T. Sienko, A. Adamatzky, N. G. Rambidi e M. Comrad, *Molecular Computing*; The MIT Press: Cambridge, **2003**.
- [368] C. P. Collier, J. O. Jeppesen, Y. Luo, J. Perkins, E. W. Wong, J. R. Heath e J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, **2001**, 12632-12641.
- [369] A. R. Pease, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier e J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.*, **34**, **2001**, 433-444.
- [370] R. C. Rocha e H. E. Toma, *Inorg. Chem. Commun.*, **4**, **2001**, 230-236.
- [371] H. Tian, B. Qin, R. X. Yao, X. L. Zhao e S. J. Yang, *Adv. Mater.*, **15**, **2003**, 2104-+.

- [372] R. W. Wagner e J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, **1994**, 9759-9760.
- [373] H. Furuta, T. Ishizuka, A. Osuka e T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, **2000**, 5748-5757.
- [374] A. Credi, V. Balzani, S. J. Langford e J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, **1997**, 2679-2681.
- [375] M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, O. A. Matthews, M. Montalti, N. Spencer, J. F. Stoddart e M. Venturi, *Chem.-a, Eur. J.*, **3**, **1997**, 1992-1996.
- [376] C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams e J. R. Heath, *Science*, **285**, **1999**, 391-394.
- [377] A. Saghatelian, N. H. Volcker, K. M. Guckian, V. S. Y. Lin e M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, **2003**, 346-347.
- [378] M. N. Stojanovic, T. E. Mitchell e D. Stefanovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, **2002**, 3555-3561.
- [379] M. N. Stojanovic e D. Stefanovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, **2003**, 6673-6676.
- [380] S. Ami, M. Hliwa e C. Joachim, *Chem. Phys. Lett.*, **367**, **2003**, 662-668.
- [381] V. Balzani, M. Venturi e A. Credi, *Molecular Devices and Machines - A journey into the nanoworld*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, **2003**.
- [382] K. P. Zauner e M. Conrad, *Biotechnol. Progr.*, **17**, **2001**, 553-559.
- [383] J. Matsui, M. Mitsuishi, A. Aoki e T. Miyashita, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **42**, **2003**, 2272-2275.

Curriculum Vitæ

Herbert Winnischofer

Nascido em São Paulo, capital, em 20 de agosto de 1973, casado.

1. Formação Acadêmica:

Graduação:

- Bacharelado em Química, Bacharelado - opção Industrial, Bacharelado opção - Biotecnológico, Instituto de Química, USP, 1998

Pós-graduação:

- Especialização, Licenciatura Plena em Química, Faculdades Oswaldo Cruz, 2001.
- Mestrado em Ciências, Área Química Inorgânica, Instituto de Química, USP, 2000.

2. Atividade de Ensino

Cargo

- Plantão de dúvidas, ETAPA Ensino e Cultura, 1995-1996.

Estágio - Monitoria

- QFL 2141, Fundamentos da Química – Estrutura, 1º Sem./ 2002
- QFL 2143, Química dos Elementos, 2º Sem./ 2002
- QFL 3102, Química Inorgânica – Noturno, 2º Sem./2003
- QFL 3101, Transformações Químicas, 1º Sem./2004

3. Publicações

15. H. Winnischofer, A.L.B. Formiga, M. Nakamura, K. Araki, H.E. Toma e A.F. Nogueira, *Conduction and Photoelectrochemical Properties of Monomeric and Electropolymerized Tetra-ruthenated Porphyrin Films*, Photoch. Photobio. Sci., submetido.
14. M.S.M. Quintino, H. Winnischofer, K. Araki, H.E. Toma e L. Angnes, *Cobalt Oxide / Tetra-ruthenated Cobalt-Porphyrin Composite for Hydrogen Peroxide Sensors*, Analyst, no prelo.
13. I. Mayer, F.M. Engelmann, H. Winnischofer, A.L.B. Formiga, P.V. Oliveira, K. Araki, H.E. Toma, D.M. Tomazela e M.N. Eberlin, *Study of the Spectroscopic and*

Electrochemical Properties of Tetraruthenated Porphyrins by Theoretical-Experimental Approach, Inorg. Chim. Acta, no prelo.

12. M.S.M. Quintino, H. Winnischofer, M. Nakamura, K. Araki, H.E. Toma e L. Angnes, *Amperometric Sensor for Glucose Based on Electrochemically Polymerized Tetraruthenated Nickel-Porphyrin*, Anal. Chim. Acta, no prelo.
11. H. Winnischofer, V.Y. Otake, S. Dovidauskas, M. Nakamura, H.E. Toma e K. Araki, *Supramolecular Tetracluster-cobalt Porphyrin: A Four Electron Transfer Catalyst for Dioxygen Reduction*, Electrochimica Acta, 49 (2004) p. 3711-3718.
10. A. F. Nogueira, A. L. B. Formiga, H. Winnischofer, M. Nakamura, F. M. Engelmann, K. Araki e H. E. Toma, *Photoelectrochemical properties of supramolecular species containing porphyrin and ruthenium complexes on TiO₂ films*, Photoch. Photobio. Sci., 3 (2004) p. 56-62.
9. K. Araki, H. Winnischofer, H.E.B. Viana, M.M. Toyama, F.M. Engelmann, I. Mayer, A.L.B. Formiga e H.E. Toma, *Enhanced Electrochemical and Electrocatalytic Activity of a New Supramolecular Manganese-porphyrin Species Containing Four bis(bipyridine)(aqua)ruthenium(II) Complexes*, J. Electroanal. Chem., 562 (2004) p. 145-152.
8. H. Winnischofer, S.S. Lima, K. Araki e H.E. Toma, *Electrocatalytic Activity of a New Nanostructured Polymeric Tetraruthenated Porphyrin Film for Nitrite Detection*, Anal. Chim. Acta, 480 (2003) p. 97-107.
7. H. Winnischofer, F.M. Engelmann, H.E. Toma, H.R. Rechenberg e K. Araki, *Acid-Base and Spectroscopic Properties of a Novel Supramolecular Porphyrin Bonded to Four Pentacyanoferrate Groups*, Inorg. Chim. Acta, 338 (2002) p. 27-35.
6. F.M. Engelmann, P. Losco, H. Winnischofer, K. Araki e H.E. Toma, *Synthesis, Electrochemistry, Spectroscopy and Photophysical Properties of a Series of Meso-(PhenylPyridyl)Porphyrins Coordinated to [Ru(bipy)₂Cl]⁺ Groups*, J. Porphyr. Phtalocya, 6 (2002) p. 33-42.
5. K. Araki, P. Losco, F.M. Engelmann, H. Winnischofer e H.E. Toma, *Modulation of Vectorial Energy Transfer in Tetrakis[tris(bipyridine)ruthenium(II)]porphyrinate Zinc Complex*, J. Photoch. Photobio. A, 5784 (2001) p. 1-6.
4. K. Araki, H. Winnischofer, H.E. Toma, H. Maeda, A. Osuka e H. Furuta, *Acid-Base and Spectroelectrochemical Properties of Doubly N-confused Porphyrins*, Inorg. Chem., 40 (2001) p. 2020-2025.
3. K. Araki, S. Dovidauskas, H. Winnischofer, A.D. Alexiou e 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., 498 (2001) p. 152-160.
2. H.E. Toma, R. M. Serrasqueiro, R.C. Rocha, G.J.F. Demets, H. Winnischofer, K. Araki, P.E.A. Ribeiro e 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. 185-191.

1. K. Araki, S.S. Lima e H. Winnischofer, *Thin Molecular Films of Supramolecular Porphyrins*, An. Acad. Bras. Cienc., 72 (2000) p. 27-32.

4. Resumos em Congressos

- 40 resumos publicados em livros ou anais de eventos.

5. Propriedade Intelectual – Patentes

- H. Winnischofer, K. Araki, H. E. Toma, *Electropolimerização de Porfirinas Modificadas com Rutênio para uso em Sensores Eletroquímicos, Nanomateriais Constituídos por Porfirinas Polirrutenadas Eletropolimerizáveis para uso em Sensores Químicos*. Pedido N° PI 0400598-8, INPI - Protoc. 311
- K. Araki, H. Winnischofer, H. Toma, L. Angnes, *Detector FIA para Análise de Sulfito*. Pedido N° PI.0305897-2, INPI - Protoc. 5856.

6. Palestras em simpósios

- *Electrochemical and semi-empirical investigation for electron transport pathway and photoelectrochemical characterization of supramolecular porphyrin films*, Oral Communication – XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - II Joint Brazilian/Italian Meeting on Inorganic Chemistry, São Carlos, SP, 2004.
- *Supramolecular coordination to cobalt porphyrin provides truly molecular catalyst for four-electron reduction of dioxygen*, Symposium 4 – Bioelectrochemistry and Organic Electrochemistry, 54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, São Pedro, SP, 2003.
- *Sensores Amperométricos Baseados em Porfirinas Polinucleares*, Seção coordenada Química Inorgânica / Química de Materiais, 23^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 2000.

7. Prêmios e distinções

- Prêmio Bunka de Auxílio à Pesquisa da Sociedade Brasileira de Cultura Japonesa, Fundo Bunka de Pesquisa / Banco Sumitomo, São Paulo, 2000.
- Melhor Painel da Seção Química Inorgânica, 25a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 2002.