UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

MARCIO YUJI MATSUMOTO

DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR DE PORFIRAZINAS POLIMETALADAS

São Paulo

Data de depósito na SPG

03/02/2009

MARCIO YUJI MATSUMOTO

DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR DE PORFIRAZINAS POLIMETALADAS

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo

2009

Marcio Yuji Matsumoto

DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR DE PORFIRAZINAS POLIMETALADAS.

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química Inorgânica.

Aprovada em: .....

Banca Examinadora

Prof. Dr. .....

Instituição: .....

Assinatura: .....

Prof. Dr. .....

Instituição: .....

Assinatura: .....

Prof. Dr. .....

Instituição: .....

Assinatura: .....

Prof. Dr. .....

Instituição: .....

Assinatura: .....

Prof. Dr. .....

Instituição: .....

Assinatura: .....

Em memória dos meus queridos avós Eitaryo e Nobu, exemplos de dignidade, educação, coragem, caráter, inteligência, honestidade e tudo mais que admiro nas pessoas. Ojitchan, Obatchan, muito obrigado.

Aos meus pais Akiko e Shonan (*in memorian*), pelo amor incondicional pela família, e ao Shigueaki, meu grande irmão camarada.

À Michele, que me apresenta sempre, e cada dia mais, o lado mais nobre e belo dos sentimentos humanos. Você é meu orgulho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me apresentado muitas pessoas iluminadas que tanto me ajudaram nesta importante etapa de minha formação, por respeito e consideração às nossas amizades. Assim, devo muito ao apoio do André Pasquivis, Fábio Nogueira, Felipe Zucconi, Flávio Lacerda, Gustavo Marichal, Leandro Amaral, Leonardo Arruda, Luís Furtado, Paulo Martins, Ricardo Vieira e Thatiane Boteguin. Com grande estima, agradeço ao Bruno de Medeiros, à Cristiane Degobbi-Coelho e ao Eduardo Abreu, que me ensinaram como é motivador e enriquecedor um bom trabalho de equipe. Agradeço ao Daniel Lichtenthäler, Guilherme Amadio, Guilherme Minoru, Leonardo Martins, Marcos Gonzaga, Ricardo Freire e Sandro Takami, companheiros de todas as batalhas.

Durante a elaboração deste trabalho, contei com a importante colaboração dos amigos Herbert Winnischofer, Ildemar Mayer, Marcelo Nakamura e Sérgio Toma, aos quais agradeço profundamente, com profunda consideração por tudo que me somaram. Da mesma forma, agradeço ao apoio e amizade dos professores Anamaria Alexiou, Koiti Araki e, especialmente, do prof. Marcos Makoto Toyama, que muitíssimo me ajudaram neste trabalho, com sábios conselhos, sugestões e incentivos. Agradeço aos antigos e atuais amigos e colegas do LQSN que torceram por mim: Aline Moreno, Bernardo César e Iglesias, Brunna Sá, Caterina Netto, Fábio Engelmann, Fauze Anaissi, Genebaldo Nunes, Gregóire Demets, Hélio Viana, Izilda Bagatin, Jeferson Naue, Juliano Bonacin, Léia Gonçalves, Leonardo Bonifácio, Manuel Huila, Nikolas Lukin, Sílvia Veleirinho, Vítor Melo e Vítor Zamarion. E, em especial, à Fernanda Marzano, Izilda Bagatin e Sílvia Maria de Paula, pelos incentivos em todos os momentos, ao André Zuin, Daiana Deda, Luís Furtado, Mayara Uchiyama, Paulo Martins, Rebeca Yatsuzuka, Régis Barberi e Ulisses Epamino, por tornarem o ambiente de trabalho uma reunião de grandes amigos.

Agradeço aos professores Alinka Lépine-Szily, Carlos MacDowell de Figueiredo, Fernando Rei Ornellas, Henrique Fleming, Henrique Eisi Toma, José Manuel Riveros Nigra, Lucile Maria Flöeter-Winter, Manuel Valentim de Pêra Garcia, Mauro Carlos Costa Ribeiro, Roberto Manuel Torresi, Sônia Regina Leite Garcia e Tetsuo Yamane, pela maestria no nobre ofício e por seus exemplos aos aprendizes.

Agradeço à Dra. Daniela Tomazela e Prof. Marcos N. Eberlin, do Laboratório de Espectrometria de Massa Thomson, do Instituto de Química da Unicamp, pelas importantes medidas realizadas.

Agradeço aos funcionários Cibele Rosani, Emiliano Gonçalves, Marcelo Costa e Milton Oliveira, pela ajuda em todos os momentos e pelos conselhos amigos.

Finalmente, gostaria de dedicar especiais agradecimentos ao Prof. Henrique Eisi Toma, pela acolhida, pelos ensinamentos, pela compreensão às dificuldades, dedicação aos alunos e pela gigantesca paciência com que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho desde a época de minha iniciação científica. E ao CNPq, pelo apoio financeiro.

“Não tenha pressa, mas não perca tempo”.

José Saramago

RESUMO

Matsumoto, M. Y. **Desenvolvimento da Química Supramolecular de Porfirazinas Polimetaladas.** 2009. 118 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nesta tese foram perseguidos novos avanços no campo das tetrapiridilporfirazinas supramoleculares polimetaladas, visando explorar a maior capacidade de conjugação eletrônica esperada para essa classe de compostos, e seus reflexos nas propriedades eletrônicas e eletroquímicas. Foram apresentadas novas rotas sintéticas para obtenção de tetra(3,4-piridil)porfirazinas centro-metaladas coordenadas a complexos polipiridínicos de rutênio, MTRPyPz (M = Cu, Co). As propriedades espectroscópicas e eletroquímicas foram investigadas com o auxílio de técnicas de espectroscopia UV-Vis, Raman ressonante, voltametria cíclica, espectroeletroquímica e espectrometria de massas. Foram desenvolvidas aplicações em dispositivos amperométricos para determinação eletrocatalítica de substratos importantes nas indústrias, como nitrito, sulfito e ácido ascórbico. Os estudos também abrangeram a formação de compósitos das porfirazinas tetrarrutenadas com fullereno. Os nanomateriais híbridos apresentaram uma alta eficiência nos processos eletrocatalíticos com menor sobrepotencial no eletrodo, abrindo perspectivas interessantes de utilização em dispositivos moleculares.

Palavras-chave: química supramolecular, porfirazina, dispositivos moleculares, eletrocatálise, rutênio, fullereno.

ABSTRACT

Matsumoto, M. Y. **Supramolecular Chemistry of Polymetallic Porphyrazines.** 2009. 118 p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Research in supramolecular polymetallic tetrapyridylporphyrazines has been pursued in this Thesis, aiming the exploitation of the favorable electronic delocalization associated with conjugated aromatic rings, and its influence on the electronic and electrochemical properties. New synthetic routes have been developed for the preparation of tetra(3,4-pyridyl)porphyrazines containing Cu(II) and Co(II) ions in the center, and four chlorobis(2,2´bipyridine)ruthenium(II) complexes attached to the peripheral pyridyl groups. Their spectroscopic and electrochemical behaviors were investigated by means of UV-Vis and resonance Raman spectroscopy, cyclic voltammetry, spectroelectrochemistry and mass spectrometry. Applications in amperometric devices for determination of nitrite, sulfite and ascorbic acid were successfully developed. The thesis also focused on nanocomposites generated from the polymetallic porphyrazines and fullerene (C_{60}). Such hybrid nanomaterials exhibited enhanced electrocatalytic activity associates with a significant decrease of overpotential, opening exciting perspectives of use in molecular devices.

Keywords: supramolecular chemistry, porphyrazine, molecular devices, electrocatalysis, ruthenium, fullerene.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – área do eletrodo

AA – ácido ascórbico

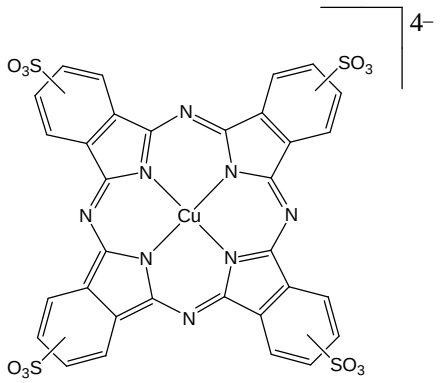
AFM – microscopia de força atômica

AN – acetonitrila

bpy – 2,2'-bipiridina

C_{60} – fullereno contendo 60 átomos de carbono

CuTSPc – ftalocianina tetrassulfonada de cobre



DBN – 1,5-diazabiciclo[4.3.0]non-5-eno

DMF – N,N'- dimetilformamida

DPV – voltametria de pulso diferencial

Γ – concentração superficial

E^0 – potencial de redução padrão

E_{pa} – potencial de pico anódico

E_{pc} – potencial de pico catódico

EPH(ou SHE) – eletrodo padrão de hidrogênio

$E_{1/2}$ – potencial de meia onda

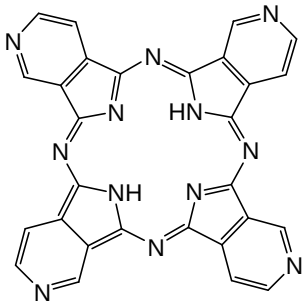
ECV – eletrodo de carbono vítreo

EIS – espectroscopia de impedância eletroquímica

EQM – eletrodo quimicamente modificado

ESI-MS – espectrometria de massas com ionização por "*electrospray*"

H_2TPyPz – tetra(3,4-piridil)porfirazina base-livre



I_{pa} – corrente de pico anódico

I_{pc} – corrente de pico catódico

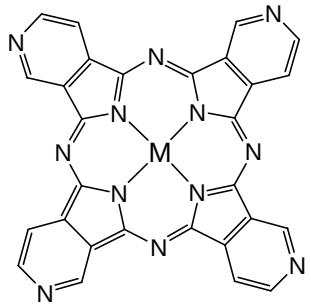
ITO – óxido de índio e de estanho

LiTFMS – trifluorometanossulfonato de lítio

MeOH – metanol

MLCT – Transferência de carga metal-ligante

MTPyPz – tetra(3,4-piridil)porfirazina centro-metalada, onde M = Cu(II) ou Co(II)



MTRPyPz – complexo tetrarrutenado de tetra(3,4-piridil)porfirazinato metal(II), onde M = Cu(II) ou Co(II), cujo contra-íon é o íon trifluorometanossulfonato

Pc – ftalocianina

R_{ct} – resistência de transferência de carga

$[Ru(bpy)_2Cl_2]$ – complexo dicloro-*bis*(2,2'-bipiridina)rutênio(II)

$TEAClO_4$ – perclorato de tetraetilamônio

TFE – 2,2',2"-trifluoroetanol

VC – voltametria cíclica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferenciação, através do comportamento fotoquímico e eletroquímico, entre uma espécie supramolecular e uma molécula grande.[4] 20

Figura 2. Extensão do conceito de dispositivos para o nível molecular.[4] 23

Figura 3. Representação estrutural dos macrociclos tetra(3,4-piridil)porfirazina (A) e *meso*-tetra(4-piridil)porfirina (B).....26

Figura 4. Representação estrutural da cobre(II)-tetra(3,4-piridil)porfirazina tetrarrutenada, CuTRPyPz, à esquerda, e da cobre(II)-ftalocianina tetrassulfonada, CuTSPc, à direita. 28

Figura 5. Representações ilustrativas do filme de H_2TRPyPz/CuTSPc (A) e (B). O esquema representado em (C) mostra os mecanismos de condução eletrônica: 1) transferência eletrônica entre os complexos de rutênio terminais e o anel porfirazínico, 2) percolação via mecanismo redox entre os sítios metálicos (*hopping*) e 3)condução eletrônica através dos sistemas π da porfirazina e ftalocianina. 30

Figura 6. (a) A molécula de C_{60} icosaédrica. (b) A molécula de C_{70}, de forma oval.[10] 31

Figura 7. Redução de C_{60} em mistura de acetronitrila e tolueno, por meio de voltametria cíclica (a) e voltametria de pulso diferencial (b).[68] 33

Figura 8. Espectro Raman polarizado para C_{60}.[69] 34

Figura 9. Espectro UV-Vis de duas espessuras de filmes de C60 sólido sobre quartzo.[70].....35

Figura 10. Espectro eletrônico dos complexos acima, em tolueno.[70].....37

Figura 11. Espectrômetro Raman ressonante portátil In Photonics e sua sonda laser. 42

Figura 12. Espectrômetro portátil FieldSpec®3, com sua sonda de fibras ópticas.....43

Figura 13. Potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30. 45

Figura 14. Rota sintética para MTRPyPz, onde M = Cu(II), Co(II). 47

Figura 15. Rota sintética para CoTRPyPz.....48

Figura 16: Espectro de massas ESI-MS da CuTRPyPz, em metanol + ácido fórmico. 53

Figura 17. Espectro de massas ESI-MS/MS do íon m/z = 594, de uma solução de CuTRPyPz, em metanol + ácido fórmico.....54

Figura 18. Espectro de massas ESI-MS de CoTRPyPz, em metanol + ácido fórmico. 56

Figura 19. Espectro de massas ESI-MS/MS do íon m/z = 593, de uma solução de CoTRPyPz, em metanol + ácido fórmico.....57

Figura 20. Esquema ilustrando o mecanismo de fragmentação proposto para as supermoléculas MTRPyPz. 58

Figura 21. Espectro UV-Vis de uma solução $3,4\times10^{-6}$ mol.dm^{-3} de $[CuTRPyPz]^{4+}$ em metanol. 61

Figura 22. Voltamogramas cíclicos de uma solução $2,8\times10^{-3}$ mol.dm^{-3} de $[CuTRPyPz]^{4+}$ em DMF, contendo 0,10 mol.dm^{-3} de $TEAClO_4$, na faixa de 1,7 a -1,5 V, através de um eletrodo de disco de platina.....62

Figura 23. Espectroeletroquímica UV-Vis de uma solução 0,10 mmol.dm^{-3} em DMF, contendo 0,10 mol.dm^{-}3 de $TEAClO_4$, na faixa de -1,45 a 1,1 V.....63

Figura 24. Espectro UV-Vis de uma solução $2,5\times10^{-6}$ mol.dm^{-3} de $[CoTRPyPz]^{4+}$ em DMF. 66

Figura 25. Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,0\times10^{-3}$ mol.dm^{-3} de $[CoTRPyPz]^{4+}$ em DMF, contendo 0,10 mol.dm^{-3} de $TEAClO_4$, na faixa de 0,5 a -1,7 V, através de um eletrodo de disco de platina.....67

Figura 26. Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,0\times10^{-3}$ mol.dm^{-3} de $[CoTRPyPz]^{4+}$ em DMF, contendo 0,10 mol.dm^{-3} de $TEAClO_4$, na faixa de 0,2 a 1,3 V, através de um eletrodo de disco de platina.....68

Figura 27. DPV de uma solução $1,0\times10^{-3}$ mol.dm^{-3} de $[CoTRPyPz]^{4+}$ em DMF, contendo 0,10 mol.dm^{-3} de $TEAClO_4$, na faixa de 0,2 a 1,7 V, através de um eletrodo de disco de platina, com velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1}. 69

Figura 28. DPV de uma solução $1,0\times10^{-3}$ mol.dm^{-3} de $[CoTRPyPz]^{4+}$ em DMF, contendo 0,10 mol.dm^{-3} de $TEAClO_4$, na faixa de -1,3 a 0,5 V, através de um eletrodo de disco de platina, com velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1}. 70

Figura 29. Espectroeletroquímica de uma solução 1,7 x 10^{-4} mol.dm^{-3} do complexo CoTRPz, em DMF, com $TEAClO_4$ 0,10 mol.dm^{-3}, de 0,5 a 1,0 V. 71

Figura 30. Espectroeletroquímica de uma solução 1,7 x 10^{-4} mol.dm^{-3} do complexo CoTRPz, em DMF, com $TEAClO_4$ 0,10 mol.dm^{-3}, de 1,0 a 1,5 V. 72

Figura 31. Espectroeletroquímica de uma solução 1,7 x 10^{-4} mol.dm^{-3} do complexo CoTRPz, em DMF, com $TEAClO_4$ 0,10 mol.dm^{-3}, de 0,5 a -0,3 V. 73

Figura 32. Espectroeletroquímica de uma solução 1,7 x 10^{-4} mol.dm^{-3} do complexo CoTRPz, em DMF, com $TEAClO_4$ 0,10 mol.dm^{-3}, de -0,3 a -0,8 V.....74

Figura 33. Espectroeletroquímica de uma solução 1,7 x 10^{-4} mol.dm^{-3} do complexo CoTRPz, em DMF, com $TEAClO_4$ 0,10 mol.dm^{-3}, de -0,8 a -1,4 V.....75

Figura 34. Montagem eletrostática dos filmes sobre superfícies eletródicas. 77

Figura 35. Imagens AFM dos filmes constituídos, sobre mica, por uma camada de CuTRPyPz (A) e pelo par CuTRPyPz/CuTSPc (B). 79

Figura 36. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CuTRPyPz/CuTSPc Γ = 1,1 nmol.cm^{-2} a diferentes velocidades de varredura, tampão fosfato 25 mmol.dm^{-3}, pH 6,8 e KNO_3 0,5 mol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico anódico *vs*. velocidade de varredura. 80

Figura 37. Espectroeletroquímica de um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de CuTRPyPz / CuTSPc na faixa de potencial indicada na figura. $NaNO_3$ 0,5 mol.dm^{-3}, pH = 4,5. 81

Figura 38. VCs de ECV modificados com filmes de CuTRPyPz/CuTSPc, Γ = 1,1 nmol.cm^{-2}, na presença de diferentes concentrações de (A) nitrito e (B) sulfito, tampão fosfato 25 mmol.dm^{-3}, pH 6,8 e KNO_3 0,5 mmol.dm^{-3}, na faixa de 0,05 a 3 mmol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico catalítico *vs*. [substrato]. 83

Figura 39. Diagramas de Nyquist para os dados de impedância eletroquímica obtidos para um eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme $[CuTRPyPz]^{4+}/[CuTSPc]^{4-}$ (Γ = 1.86 × 10^{-10} mol.cm^{-2}), em solução aquosa 0,5 mol.dm^{-3} de $NaNO_3$, pH 4.5, variando-se as freqüências de 1 Hz a 100 kHz, a 0.97 V e 0.72 V (em detalhe). 86

Figura 40. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CoTRPyPz/CuTSPc a diferentes velocidades de varredura. Tampão acetato pH 6,8 e LiTFMS 0,1 mol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico anódico *vs*. velocidade de varredura. 87

Figura 41. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CoTRPyPz/CuTSPc, na presença de diferentes concentrações de nitrito, na faixa de 0 a 100 mmol.dm^{-3}. Tampão acetato pH 6,8 e LiTFMS 0,1 mmol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico catalítico *vs*. [nitrito]. 88

Figura 42. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CoTRPyPz/CuTSPc, na presença de diferentes concentrações de sulfito, na faixa de 0 a 10 mmol.dm^{-3}. Tampão acetato pH 6,8 e LiTFMS 0,1 mol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico catalítico *vs*. [sulfito]. 89

Figura 43. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CoTRPyPz/CuTSPc, na presença de diferentes concentrações de sulfito, na faixa de 0 a 1,3 mmol.dm^{-3}. Tampão acetato, pH 4,7 e LiTFMS 0,1 mmol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico catalítico *vs*. [sulfito].....90

Figura 44. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CoTRPyPz/CuTSPc, na presença de diferentes concentrações de nitrito, na faixa de 0 a 2 mmol.dm^{-3}. Tampão acetato, pH 4,7 e LiTFMS 0,1 mmol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico catalítico *vs*. [nitrito]. 91

Figura 45. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CoTRPyPz/CuTSPc, na presença de diferentes concentrações de ácido ascórbico, na faixa de 0 a 800 µmol.dm^{-3}. Tampão fosfato, pH 6,8 e KNO_3 0,1 mmol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico catalítico *vs*. [Ác. ascórbico]. 92

Figura 46. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CoTRPyPz/CuTSPc, na presença de diferentes concentrações de sulfito e ácido ascórbico, na faixa de 0 a 2500 µmol.dm^{-3}. Tampão fosfato, pH 6,8 e KNO_3 0,1 mmol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico catalítico *vs*. [sulfito ou ácido ascórbico]. .93

Figura 47. Estrutura proposta para o arranjo supramolecular de CoTRPyPz/C_{60}, obtida por modelagem molecular. 95

Figura 48. Espectro eletrônico por reflectância para o filme de contendo CoTRPyPz e fullereno, sobre superfície de alumínio.....96

Figura 49. Espectro Raman ressonante de uma camada de CoTRPyPz. λ_{exc} = 785 nm depositada sobre superfície de alumínio, ...98

Figura 50. Espectro Raman ressonante de uma camada de C_{60}, sobre superfície de alumínio. λ_{exc} = 785 nm. 100

Figura 51. Espectro Raman de uma bicamada de CoTRPyPz/C_{60}, sobre superfície de alumínio. λ_{exc} = 785 nm. 101

Figura 52. Espectro Raman ressonante de CoTRPyPz/C_{60}/CoTRPyPz sobre superfície de alumínio. λ_{exc} = 785 nm. 102

Figura 53. Voltamogramas cíclicos para o filme de CoTRPyPz com CuTSPc, em cinza, e para o filme de CoTRPyPz com fullereno, em azul, em tampão fosfato pH 6.8, 0,1 M de LiTFMS na presença de íons sulfito. Os sinais de menor amplitude referem-se aos voltamogramas obtidos sem adição de sulfito, enquanto que, para os mais acentuados, a concentração do analito foi de 2 $mmol.dm^{-3}$, para o filme CoTRPyPz/C_{60}, e de 5 $mmol.dm^{-3}$, para o filme CoTRPyPz/CuTSPc. 103

Figura 54. Voltamogramas cíclicos para o filme de CoTRPyPz com fullereno, em tampão fosfato pH 6.8, 0,1 M de LiTFMS. Em detalhe, a dependência da corrente de pico com a concentração do sulfito. 104

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO 18

1.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR E DISPOSITIVOS 18

1.2 PORFIRINAS E PORFIRAZINAS COMO UNIDADES EM DISPOSITIVOS MOLECULARES 25

1.3 O FULLERENO 31

1.3.1 Aspectos gerais 31

1.3.2 Interações supramoleculares com porfirinas e ftalocianinas 35

2.0 OBJETIVOS 38

3.0 PARTE EXPERIMENTAL 41

3.1 REAGENTES 41

3.2 TÉCNICAS EMPREGADAS 41

3.2.1 Espectroscopia Raman Ressonante 41

3.2.2 Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) 42

3.2.3 Espectrometria de Massa 43

3.2.4 Voltametrias Cíclica (VC) e de Pulso Diferencial (VPD) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) 44

3.2.5 Espectroeletroquímica 45

3.2.6 Microscopia de Varredura por Força Atômica (AFM) 45

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO 47

4.1 SÍNTESE DAS SUPERMOLÉCULAS DE PORFIRAZINA 47

4.1.1 Tetra(3,4-piridil)porfirazina base-livre, H_2TPyPz 49

4.1.2 Tetra(3,4-piridil)porfirazina tetrarrutenada, H_2TRPyPz 50

4.1.3 Tetra(3,4-piridil)porfirazina de cobre tetrarrutenada, CuTRPyPz 51

4.1.4 Tetra(3,4-piridil)porfirazina de cobalto tetrarrutenada, CoTRPyPz 51

4.2 ESPECTROMETRIA DE MASSA 51

4.2.1 CuTRPyPz 52

4.2.2 CoTRPyPz 55

4.3 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E ELETROQUÍMICAS 59

4.3.1 CuTRPyPz.....59
4.3.2 CoTRPyPz.....65

4.4 ELETRODOS MODIFICADOS COM PORFIRAZINAS SUPRAMOLECULARES 76

4.4.1 Filme contendo o par iônico CuTRPyPz/CuTSPc 77
4.4.2 Filme contendo o par iônico CoTRPyPz/CuTSPc 86
4.4.3 Filme de CoTRPyPz/Fullereno 94

5.0 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 106

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 109

ANEXO A 116

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR E DISPOSITIVOS

A *química supramolecular* foi definida por Jean-Marie Lehn[1] como a "química das montagens moleculares e das ligações intermoleculares", ou, simplesmente, como a "química além das moléculas", expressando-se principalmente através da formação de supermoléculas. Estas são espécies mantidas unidas através de interações não-covalentes entre duas ou mais entidades moleculares ou íons. O processo de construção pode ser descrito como a química dos blocos de montagens, que seriam unidos por ligações intermoleculares de natureza reversível, formando um agregado supramolecular. Estas ligações intermoleculares incluem interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, interações π-π, dispersões e efeitos hidrofóbicos.[2]

A abordagem supramolecular também acaba abrangendo a química do tipo "hóspede-hospedeiro" e também sistemas auto-montados termodinamicamente. Contudo, sob o ponto de vista da construção de estruturas em nanoescala, o interesse maior está na exploração das interações funcionais entre os componentes, e não apenas na natureza química de suas conexões. Isto significa que uma supermolécula não precisar ser formada através de ligações fracas, como preconizado inicialmente por Lehn. Sob o ponto de vista funcional, pode ser uma molécula formada completamente por ligações covalentes, desde que ela apresente características de natureza supramolecular, isto é, as propriedades eletrônicas das subunidades sejam apenas perturbadas devido à formação das ligações entre as mesmas.[3] Assim, não é importante a forma como os componentes são conectados:

covalentemente, por ligações de hidrogênio ou por ligações coordenativas. O que importa é que cada componente contribua, dentro do sistema, de forma única e identificável, em concordância com suas propriedades individuais. Caso isto não ocorra, e a funcionalidade do sistema for identificável apenas na molécula como um todo, e não em suas partes, então ela deve ser classificada como uma grande molécula e não como entidade supramolecular, ou supermolécula.[4,5]

Na Figura 1, temos um esquema que ilustra conceitualmente a classificação de uma espécie complexa, em uma supermolécula ou em uma molécula grande. Por exemplo, componentes comuns dentro de um dispositivo molecular podem ser ativos fotoquimicamente ou eletroquimicamente, ou seja, podem absorver e/ou emitir luz, ou serem capazes de perder ou ganhar um elétron. Se a excitação por luz da molécula resultar na formação de um estado excitado que seja substancialmente deslocalizado por ambos os componentes, então tal complexo seria melhor avaliado como sendo uma molécula grande. O argumento análogo pode também ser aplicado para os processos redox.

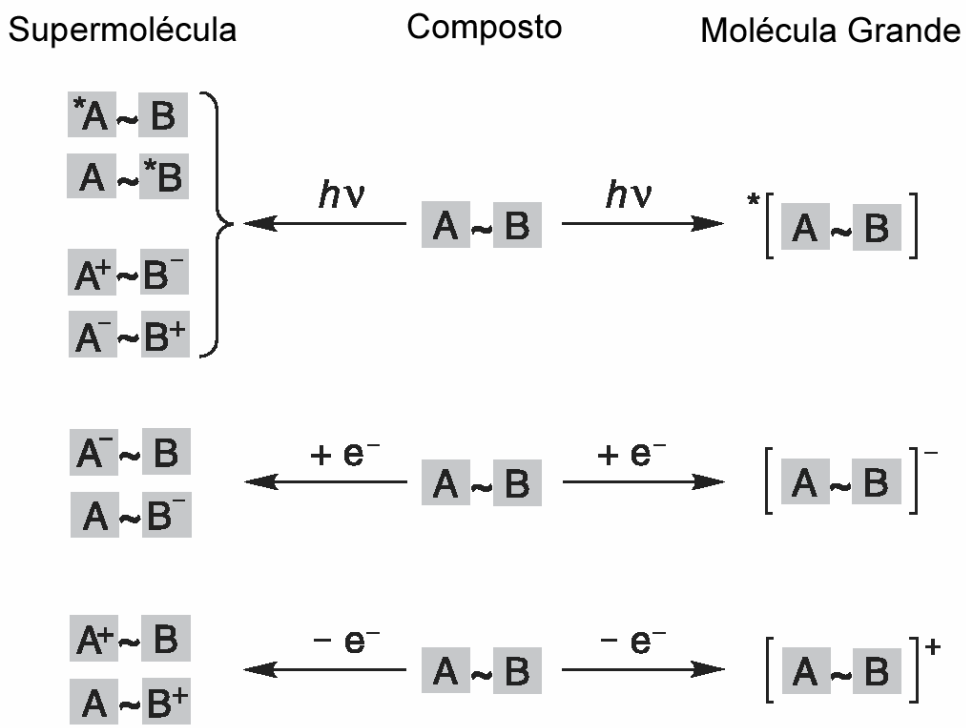


Figura 1. Diferenciação, através do comportamento fotoquímico e eletroquímico, entre uma espécie supramolecular e uma molécula grande.[4]

Nesse sentido, conforme apontado por Scandola[6] e Venturi[7], um complexo ou composto de coordenação pode ser considerado uma supermolécula, por apresentar distintos fragmentos, metal e ligantes, possuindo um elevado grau de organização molecular, podendo armazenar e traduzir sinais químicos, eletroquímicos e fotoquímicos.[8] De fato, a química de coordenação está na esfera da química supramolecular, o que tem estimulado muitos pesquisadores, inclusive o nosso próprio grupo, a migrar para essa nova área.

Dependendo da natureza das espécies associadas, a entidade supramolecular pode transcender as propriedades de seus constituintes isolados, em razão das interações moleculares específicas que regulam a afinidade, organização e efeitos

cooperativos entre eles.[9] Essas interações moleculares, que são fundamentais para os processos de reconhecimentos, transporte e regulação, que ocorrem naturalmente em sistemas biológicos, têm sido pesquisadas intensamente, com especial interesse na elaboração de dispositivos e no desenvolvimento de materiais nanotecnológicos.[10-14]

Outro enfoque interessante considera que sistema supramolecular exiba componentes estruturais e ativos. Os últimos são responsáveis por fornecer funções quando reunidos de forma organizada, como por exemplo, formar e romper ligações químicas, absorver e emitir luz, transferir elétrons e energia, etc. Já, os componentes estruturais são necessários na montagem e conexão organizadas dos componentes, de tal forma a se permitirem reconhecimento molecular, efeitos alostéricos, e promover gradientes de energia para processos direcionados.[13,14]

No projeto de uma supermolécula, o uso das interações metal-ligante possui muitas vantagens, por suas características de auto-montagem, determinadas naturalmente pelos princípios ácido-base ou coordenativo, além do fato de incorporar uma variedade de propriedades estruturais, eletrônicas e cinéticas, inerente aos sistemas moleculares. Além disso, os complexos metálicos podem ser cineticamente lábeis ou inertes, e suas estruturas podem exibir diferentes números de coordenação e geometrias, dependendo dos elementos metálicos e de seus estados de oxidação. Diversos metais de transição podem ser utilizados para essa finalidade, mas os compostos de rutênio[15-19], paládio e platina[20,21] têm sido os mais comumente adotados, em função de suas características cinéticas, termodinâmicas e espectroscópicas mais interessantes ou favoráveis.

Por outro lado, a abordagem supramolecular permite que as unidades sejam montadas convenientemente, para gerar uma função específica,[4] que pode ser explorada sob a forma de um dispositivo funcional. Cada componente da montagem realiza uma tarefa simples, enquanto que o conjunto como um todo executa uma função mais complexa, que dependa das partes. Essa lógica também se aplica para os dispositivos. Como exemplo macroscópico, podemos citar o secador de cabelos, que possui uma função específica de produzir vento frio ou quente, que é obtida pela ação conjunta de seus componentes: um componente de chaveamento, um aquecedor, e uma ventoinha, devidamente conectados e montados (Figura 2).

Tal conceito de dispositivo pode ser estendido para o nível molecular.[22] Dessa forma, um dispositivo molecular seria uma montagem de um número discreto de componentes moleculares, ou seja, uma estrutura além da molécula, projetada para executar uma determinada função, intrínseca de sua natureza. Neste caso, cada um dos componentes moleculares, isoladamente, executaria uma função simples, enquanto que o dispositivo molecular, como um todo, responderia por uma função mais complexa, resultado da cooperação de seus diversos componentes. Os dispositivos moleculares operam mediante rearranjos eletrônicos ou nucleares, e, como seus análogos macroscópicos, necessitam de energia para operar e sinais para comunicação com o meio externo.

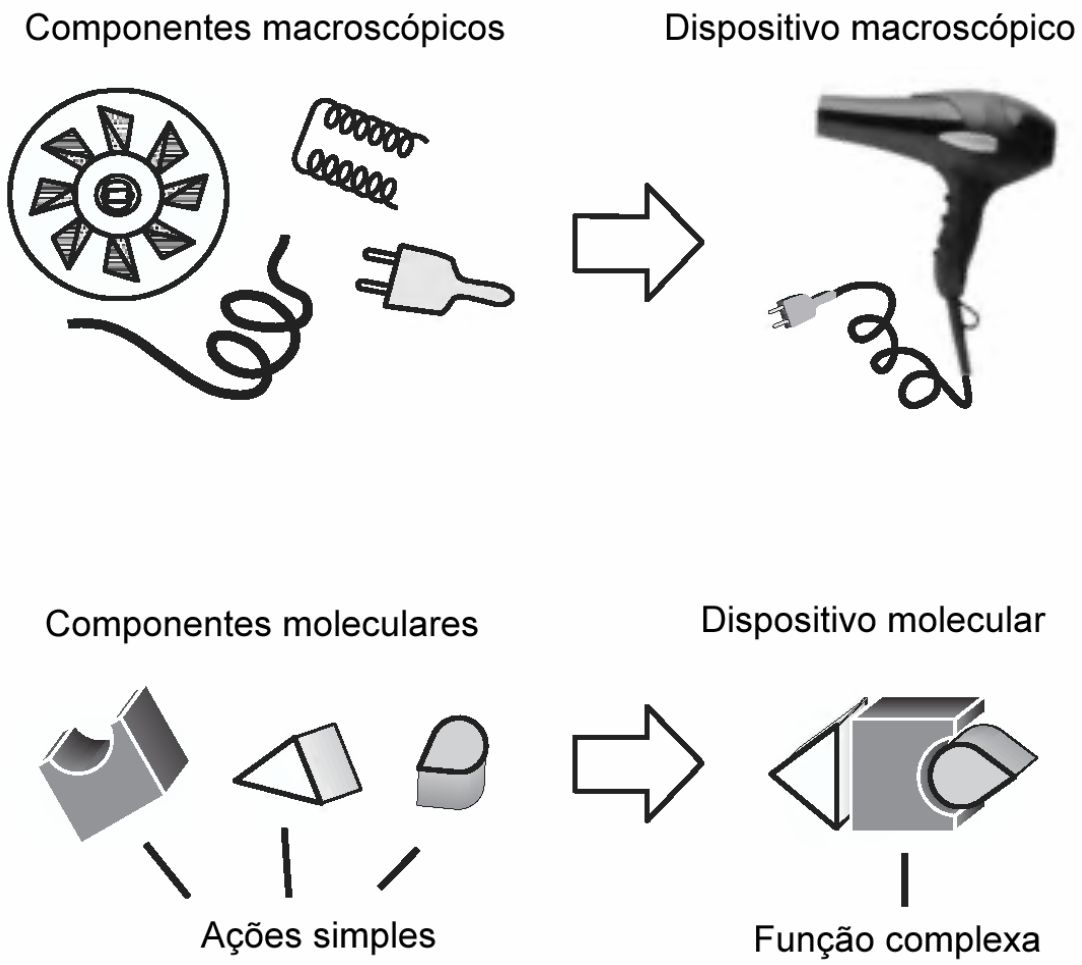


Figura 2. Extensão do conceito de dispositivos para o nível molecular.[4]

Nos dias atuais, dispositivos em microescala têm sido largamente utilizados na indústria eletrônica, devido a vantagens de ocuparem pequeno espaço físico, não serem susceptíveis a um grande número de influências externas e, sobretudo, por serem mais velozes e sofisticados nas suas tarefas, comparados aos ancestrais macroscópicos. Contudo, o desafio, neste momento, é a produção de dispositivos em nanoescala[23], na dimensão molecular, que deverão possuir tais propriedades ainda mais incrementadas.

A abordagem de miniaturização dos componentes para a construção de dispositivos, da escala micro para a escala nano, é chamada de *top-down*, de cima para baixo. Trata-se da obtenção de estruturas de escala nanométrica através de técnicas de moldagem e desgaste, exigindo o domínio da microeletrônica, implicando no aprimoramento de um vasto arsenal de recursos e mão de obra muito qualificada. Acredita-se que esta abordagem encontrará, num breve futuro, uma barreira intransponível para o seu avanço, pois já na escala nano, as propriedades macroscópicas dos materiais passarão a sofrer as conseqüências dos efeitos de natureza quântica, definidos coletivamente pela interação entre os átomos nos materiais, formando estruturas de bandas. Além disso, pela necessidade de manipulação de pedaços cada vez menores por processos de fotolitografia e técnicas correlatas, os investimentos necessários tendem a se tornarem cada vez maiores.

Em contrapartida, a manipulação de materiais de escala nanométrica pela abordagem *bottom-up*, de baixo para cima, consiste na construção de estruturas mais complexas através de estruturas orgânicas e inorgânicas menores, as moléculas.[2,4,24,25] Esta abordagem molecular na construção de dispositivos é referida, usualmente, como *nanotecnologia molecular*. Portanto, a química supramolecular é considerada uma importante estratégia para o planejamento e confecção dos dispositivos sob a ótica da nanotecnologia molecular, por ser perfeitamente compatível com os conceitos de um dispositivo molecular.

1.2 PORFIRINAS E PORFIRAZINAS COMO UNIDADES EM DISPOSITIVOS MOLECULARES

As ftalocianinas e porfirinas são importantes compostos macrocíclicos que exibem uma grande variedade de aplicações na ciência e tecnologia.[26-38] Suas principais características são associadas aos seus anéis π-conjugados que possibilitam interessantes propriedades físicas e químicas, incluindo a facilidade de formação de filmes moleculares por empilhamento. Muitas de suas propriedades, como, por exemplo, a solubilidade, podem ser alteradas de acordo com os íons metálicos inseridos em seus centros, os ligantes axiais e os substituintes nos anéis.[39,40] A possibilidade de se manipular racionalmente suas propriedades na nanoescala é um assunto relevante para estudos, por permitir a geração de materiais moleculares funcionais para dispositivos nanotecnológicos.[41-44] De fato, as tetrapiridilporfirinas e as tetrapiridilporfirazinas (Figura 3) têm sido modificadas com complexos de metais de transição, de tal forma a gerarem convenientes blocos de montagem e conectores para a obtenção de sistemas supramoleculares e materiais nanoestruturados.[9,13,14]

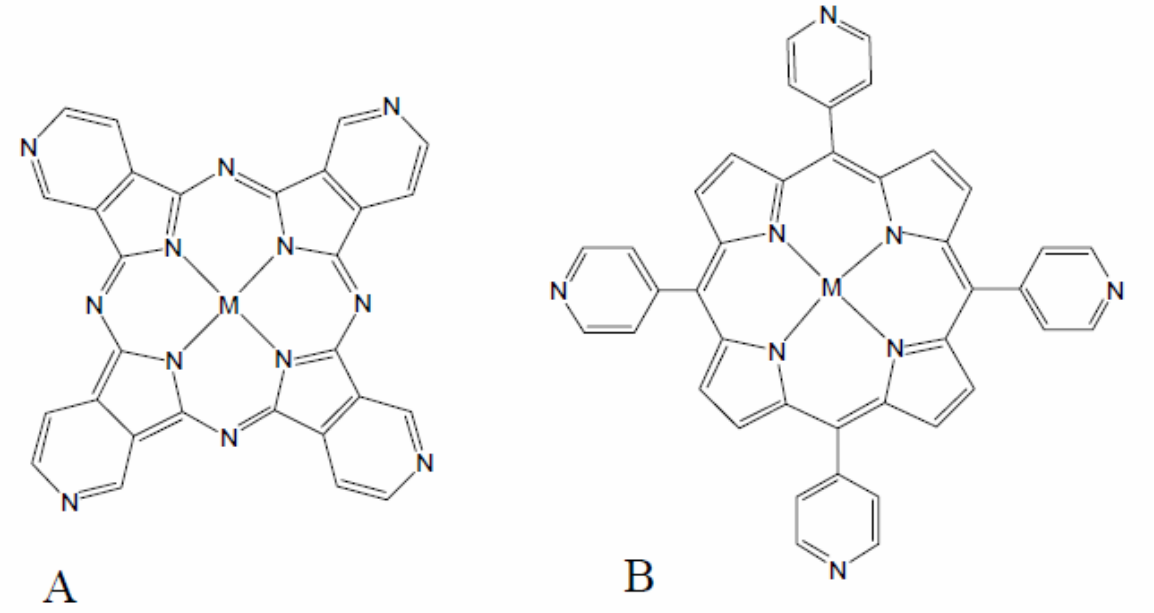


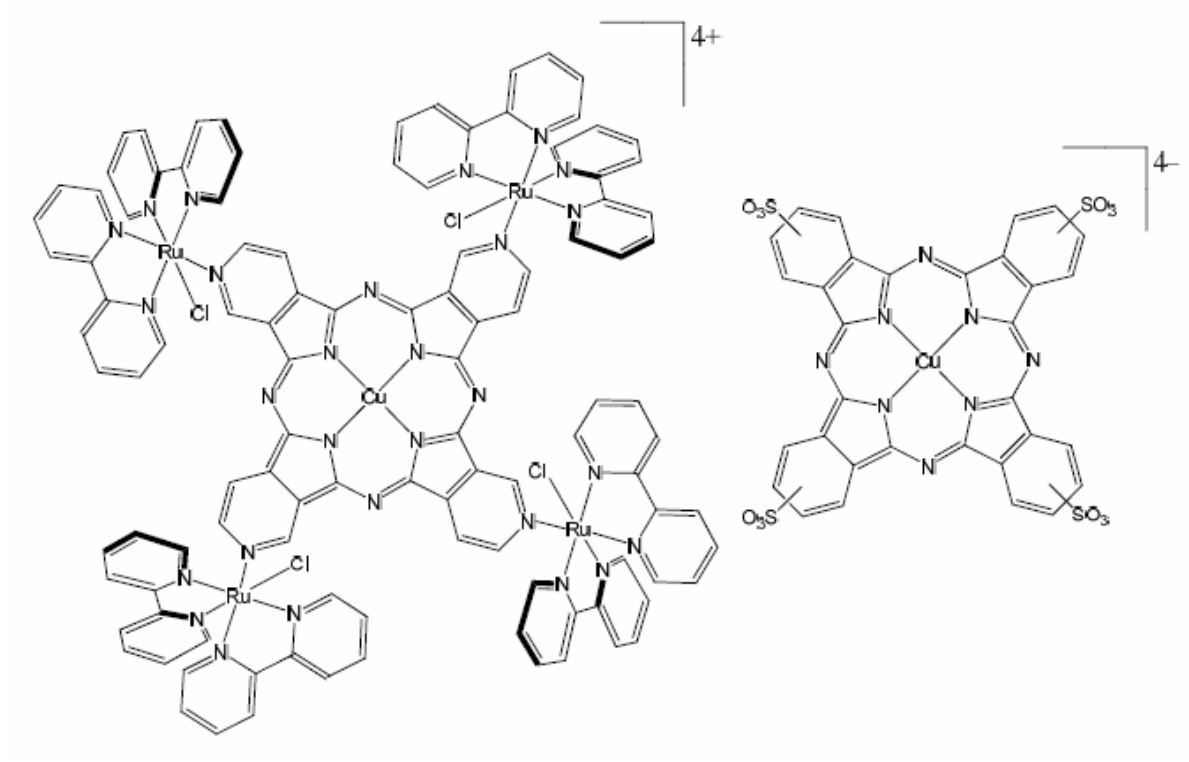
Figura 3. Representação estrutural dos macrociclos tetra(3,4-piridil)porfirazina (A) e *meso*-tetra(4-piridil)porfirina (B).

Em tais sistemas supramoleculares baseados nestes macrociclos, os complexos de metais de transição podem desempenhar inúmeros papéis, devido à grande variedade de propriedades estruturais, eletrônicas, redox e catalíticas.[45-51]. Particularmente, a coordenação de complexos de rutênio às *meso*-piridilporfirinas tem gerado sistemas versáteis, em que suas reatividades químicas e fotoquímicas podem ser moduladas por efeitos eletrônicos, estruturais e estéricos, induzidos pelos complexos periféricos.[18,52-57] Este acoplamento eletrônico é fundamental, pois permite ajustar as propriedades da metaloporfirina, variando-se o estado de oxidação dos complexos periféricos, ou vice-versa, intensificando a atividade catalítica e eletrocatalítica das mesmas. Além disso, leva ao aparecimento do efeito antena que aumenta a atividade fotoquímica. Em particular, esta propriedade pode ser utilizada em terapia fotodinâmica e para a preparação de sensores fotoquímicos.

Contudo, deve ser notado que, no caso das tetrapiridilporfirinas, o acoplamento eletrônico entre o centro porfirínico e os complexos de rutênio periféricos é mediado por uma ponte piridina não-coplanar, o que reduz, em grande extensão, suas influências mútuas das propriedades químicas e físicas. Um maior acoplamento eletrônico entre as subunidades pode ser estimado para sistemas unidos por pontes coplanares, como é o caso das tetra(3,4-piridil)porfirazinas. Neste caso, em contraste com as tetrapiridilporfirinas, os anéis piridínicos que serviriam de pontes, estão fundidos no macrociclo, tornando-se partes do sistema π-estendido.[58-60]

Em trabalhos anteriores,[59-61] foi demonstrado que a tetra(3,4-piridil)porfirazina base livre, sem metal coordenado em seu centro, pode se ligar a quatro complexos de $[Ru(bpy)_2Cl]^+$, formando um sistema catiônico estável. Em sua tese de doutoramento, Toyama[61] demonstrou a formação da supermolécula equivalente, através de porfirazinas centro-metaladas com Zn e Cu. Foram estudadas as propriedades fotofísicas e fotoquímicas, em solução, para a espécie contendo Zn, observando os fenômenos de agregação que, normalmente, afetam as ftalocianinas e como isto pode influenciar na formação de oxigênio singlete em ambiente miscelar.

Por outro lado, a supermolécula de cobre(II) tetra(3,4-piridil)porfirazina, tetrarrutenada com complexos $[Ru(bpy)_2Cl]^+$, ilustrada na Figura 4, foi caracterizada através de métodos espectroeletroquímicos, e sua interação com uma espécie aniônica complementar, a cobre(II) ftalocianina tetrassulfonada, foi avaliada.



.

Figura 4. Representação estrutural da cobre(II)-tetra(3,4-piridil)porfirazina tetrarrutenada, CuTRPyPz, à esquerda, e da cobre(II)-ftalocianina tetrassulfonada, CuTSPc, à direita.

Tanto as porfirazinas como as porfirinas supramoleculares possuem estruturas e distribuição de cargas que são adequadas para que reconheçam moléculas similares de cargas opostas, como as ftalocianinas aniônicas observadas acima, gerando pares-iônicos e estruturas colunares. Essas estruturas supramoleculares podem ser preparadas na forma de filmes sobre eletrodos de carbono vítreo ou ITO,

pelos métodos de “dip-coating” ou montagem eletrostática “camada por camada” de pares iônicos, insolúveis em fase aquosa. O grande interesse pelo método de formação dos filmes auto-montados “camada por camada” é a possibilidade de modificação da superfície de eletrodos com filmes moleculares, com a possibilidade de se explorar a cinética envolvida na transferência de elétrons de uma maneira quimicamente controlada, permitindo uma boa seletividade, sensibilidade e reprodutividade dos resultados.[59,62-64]

Esses materiais apresentam elevada organização molecular e intensa atividade eletrocatalítica e fotocatalítica. São muito mais estáveis e resistentes à lixiviação do que os filmes das supermoléculas tetrarrutenadas puras, exibindo uma boa resistência ao envenenamento. Outro aspecto interessante nos filmes eletrostaticamente montados é o fato de poderem apresentar condutividade intensificada devido à formação de estruturas colunares, que se comportam como fios moleculares.[59,65] Podemos imaginar a formação dessas estruturas sobre superfícies, tendo como base as interações π cofaciais das porfirinas, porfirazinas e ftalocianinas, conforme o esquema a seguir (Figura 5).

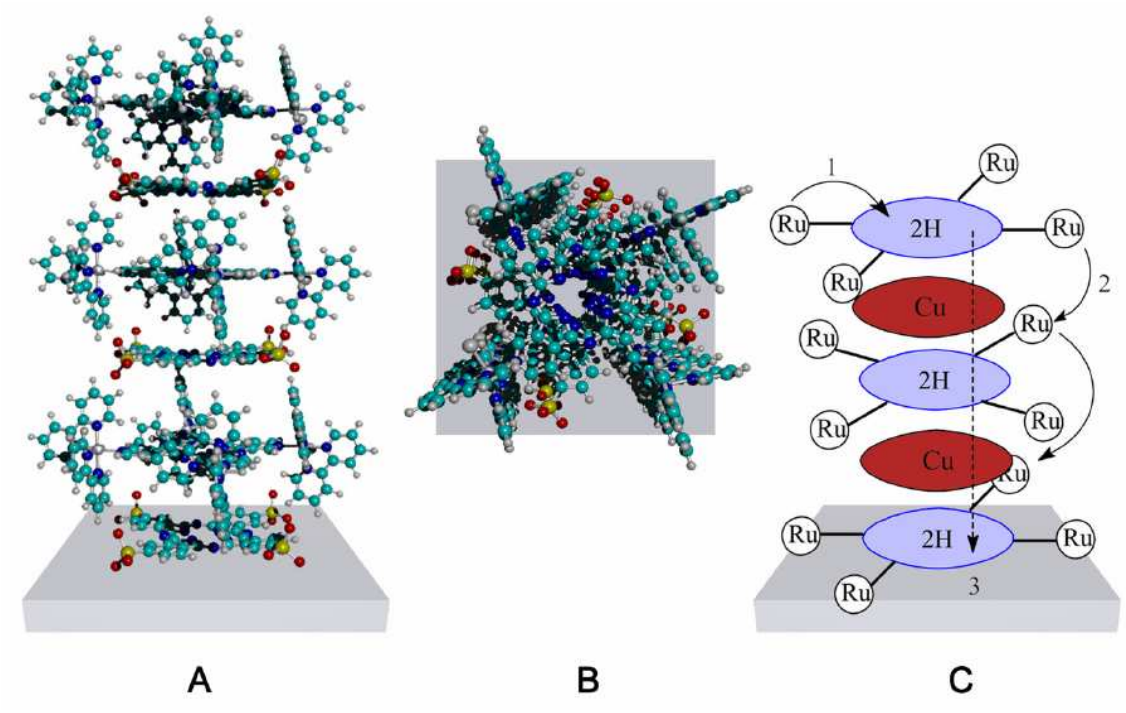


Figura 5. Representações ilustrativas do filme de H_2TRPyPz/CuTSPc (A) e (B). O esquema representado em (C) mostra os mecanismos de condução eletrônica: 1) transferência eletrônica entre os complexos de rutênio terminais e o anel porfirazínico, 2) percolação via mecanismo redox entre os sítios metálicos (*hopping*) e 3)condução eletrônica através dos sistemas π da porfirazina e ftalocianina.

Os estudos dos filmes supramoleculares de porfirinas e porfirazinas têm investigado, em especial, as propriedades eletrocatalíticas dos nanomateriais para a oxidação e redução de analitos importantes como nitrito e sulfito.

1.3 O FULLERENO

1.3.1 Aspectos gerais

O carbono é um material com características únicas, por ser um bom condutor metálico na forma de grafite, um semicondutor com larga energia de separação de bandas, ou um polímero, quando reagido com hidrogênio. O carbono, ainda, fornece exemplos de estruturas intrínsecas de escalas nanométricas, como o fullereno, que é um ponto quântico zero - dimensional, e o nanotubo de carbono, um nano-fio unidimensional.[10,12]

O fullereno refere-se, geralmente, a uma molécula com 60 átomos de carbono, C_{60}, de simetria icosaédrica[66], embora existam fullerenos maiores, como C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{80}, que possuem diferentes estruturas geométricas. Por exemplo, o C_{70} apresenta simetria semelhante à de uma bola de rúgbi, conforme mostra a Figura 6.

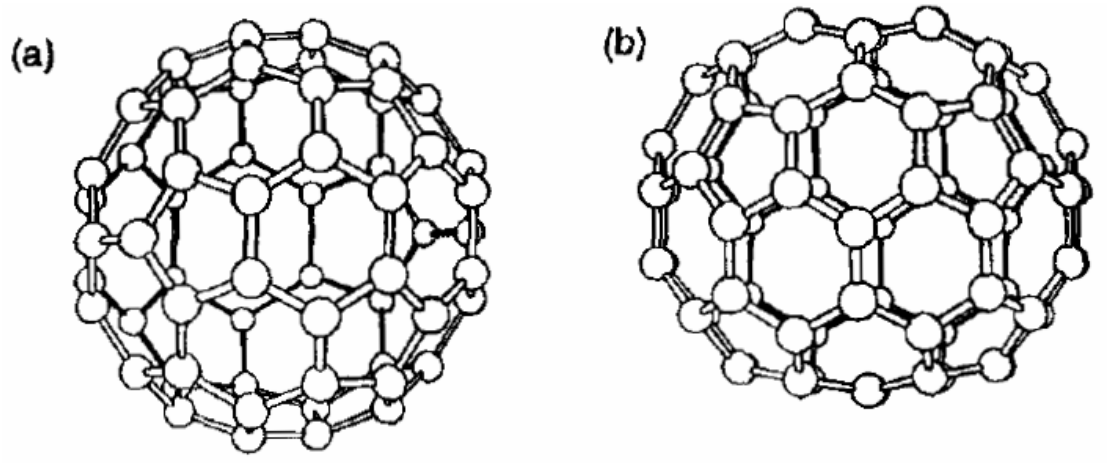


Figura 6. (a) A molécula de C_{60} icosaédrica. (b) A molécula de C_{70}, de forma oval.[10]

Os 60 átomos de carbono no C_{60} estão localizados nos vértices de um icosaedro truncado, onde todos os sítios de carbono são equivalentes. Cada átomo

de carbono é ligado trigonalmente com os demais, como ocorre no grafite. Existem 20 faces hexagonais e 12 faces pentagonais no C_{60}, que possui um diâmetro molecular de 7,10 Å. As faces hexagonais consistem de ligações simples e duplas alternantes, enquanto que as faces pentagonais são definidas apenas por ligações simples. As estruturas dos demais fullerenos são modificações de C_{60}, variando-se as quantidades de faces hexagonais, de tal forma que não se viole o teorema de Euler, que afirma que uma superfície fechada formada por hexágonos e pentágonos, deve possuir exatamente 12 pentágonos e mais um número arbitrário de hexágonos.[67]

As moléculas de fullereno, por possuírem elevada afinidade por elétrons, são muito mais propensas à redução do que à oxidação. Numa reação de redução, ocorre a formação do ânion C_{60}^{n-}, aumentando a densidade de cargas eletrônicas na molécula.

Estudos de voltametria cíclica de C_{60} indicam que ocorrem seis processos reversíveis de redução. A Figura 7 mostra os voltamogramas obtidos por Xie e colaboradores,[68] em uma solução de tolueno/acetonitrila, a -10ºC, com um sal de PF_6^- como eletrólito. Os resultados sugerem que podem ser adicionados seis elétrons, que completam o preenchimento do orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO), triplamente degenerado, do íon molecular C_{60}^{6-}. A estabilidade dos ânions C_{60}^{n-} sugere que eles participem de reações de transferência de elétrons com muitos nucleófilos, incluindo os metais e complexos metálicos.

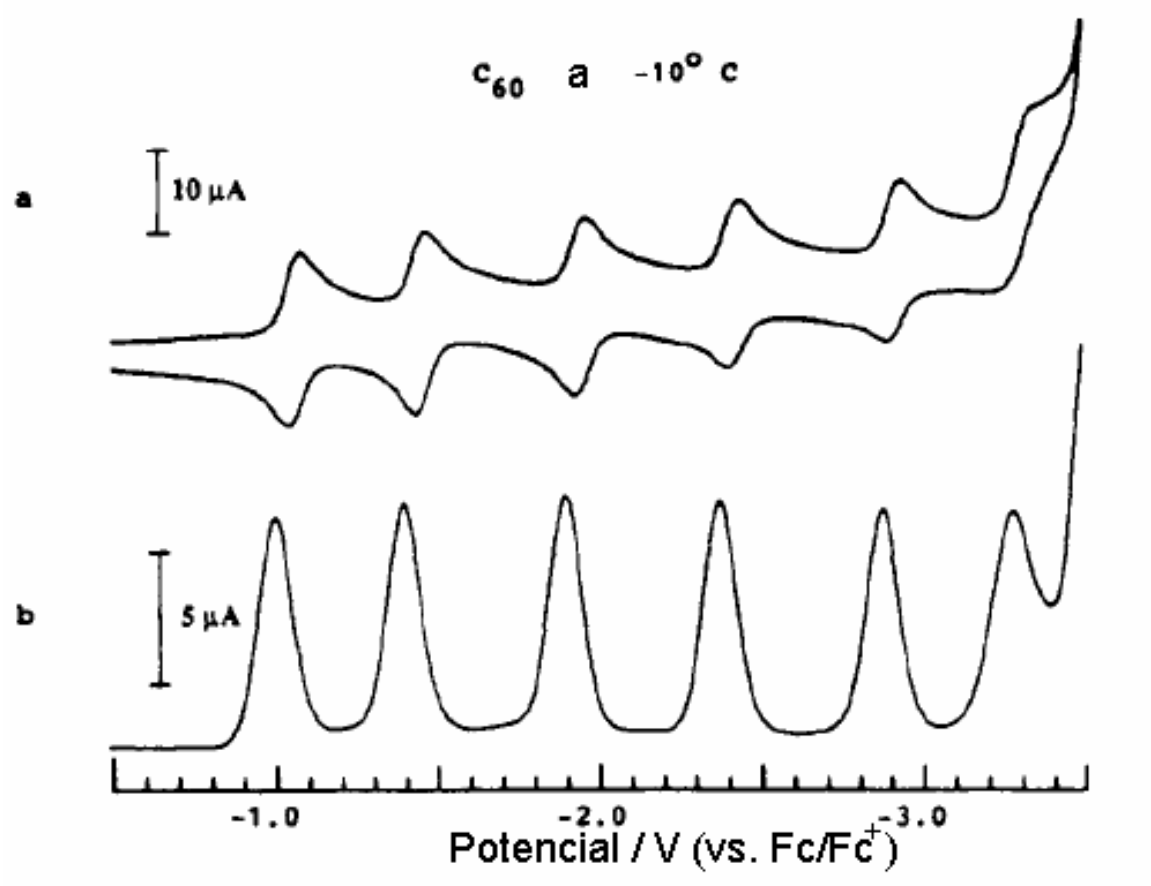


Figura 7. Redução de C_{60} em mistura de acetronitrila e tolueno, por meio de voltametria cíclica (a) e voltametria de pulso diferencial (b).[68]

Por outro lado, não há relatos de reações eletrolíticas reversíveis na oxidação de C_{60}, ou seja, a remoção de elétrons do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) em uma cela eletrolítica. As tentativas para se oxidar C_{60} também levam à oxidação dos eletrólitos[67].

Nos espectros Raman, como os da Figura 8, obtidos para C_{60} depositados à vácuo sobre vidro, podem ser observados os dez modos vibracionais (2 A_g + 8 H_g) ativos no Raman, esperados para as moléculas isoladas. Os espectros vibracionais são de grande utilidade para a identificação do C_{60} entre os fullerenos de maior

massa, por causa de sua elevada simetria, o que reduz o número de modos ativos no infravermelho e Raman.

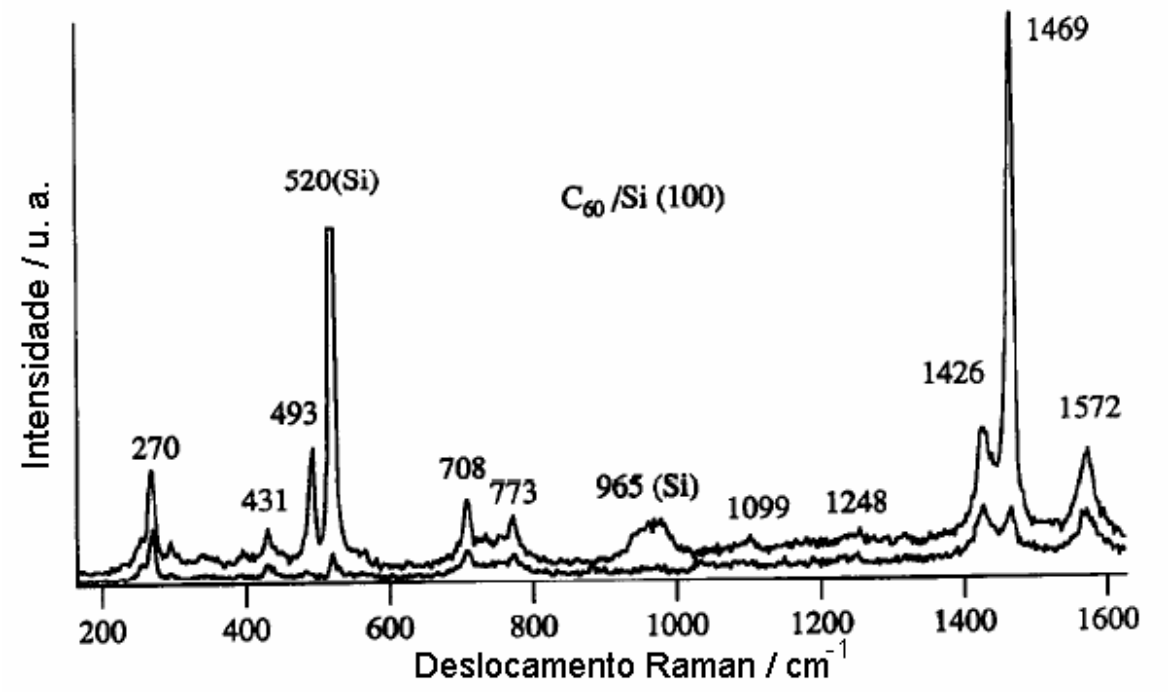


Figura 8. Espectro Raman polarizado para C_{60}.[69]

Os espectros eletrônicos obtidos por Krätschmer e colaboradores[70], conforme a Figura 9, apresentam bandas largas em 216, 264 e 339 nm. Sinais mais fracos aparecem na faixa de luz visível, incluindo um patamar entre 460 e 500 nm, e um pequeno pico por volta de 625 nm.

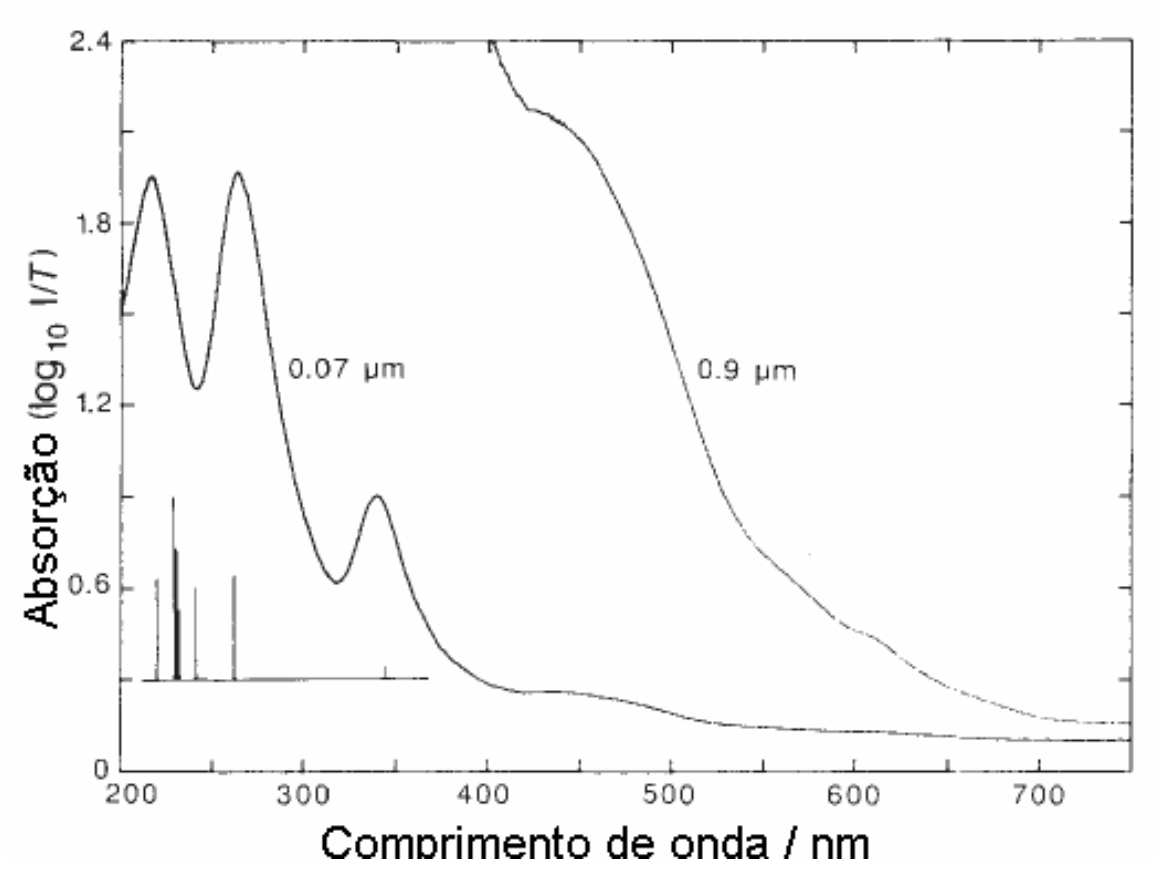


Figura 9. Espectro UV-Vis de duas espessuras de filmes de C60 sólido sobre quartzo.[70]

1.3.2 Interações supramoleculares com porfirinas e ftalocianinas

As interações covalentes e não-covalentes de porfirinas e outros tetra-azamacrociclos com nanomateriais de carbono têm sido assunto de crescente interesse em pesquisa. A busca por novos sistemas fotossintéticos, dispositivos fotovoltaicos e eletroquímicos, mídia de armazenamento de dados, etc., tem motivado a preparação e caracterização de novos complexos de porfirinas com fullerenos.[24,71-77]. De um modo geral, as porfirinas interagem consideravelmente com

outras estruturas com deslocalização π, como os fullerenos. Estes são excelentes receptores de elétrons e possuem uma das mais baixas energias de ativação para reações de transferência de elétrons principalmente por causa da pequena energia reorganizacional. Assim, a associação de ambos permite a formação de excelentes blocos de montagem para o desenvolvimento de novos materiais supramoleculares, uma vez que tendem a se associarem espontaneamente. Os novos materiais gerados têm sido explorados em aplicações que vão desde dispositivos de captura de luz, condutores e magnetos moleculares, fotônica molecular, condução eletrônica, sensoriamento e na preparação de redes metal-orgânicas porosas.[76,78-86]

Como exemplo, podemos citar o trabalho de Sutton e colaboradores[70], na busca de um modelo fotossintético, elaborando uma porfirina de cobalto(II) conjugada com fullereno, identificada como Co3 na Figura 10. Seus dados espectroscópicos indicaram interações significativas entre os sistemas π da porfirina e do fullereno, onde, em comparação com o espectro da molécula 9, ocorre um deslocamento batocrômico das bandas Soret e Q da porfirina, devido a proximidade entre os sistemas.

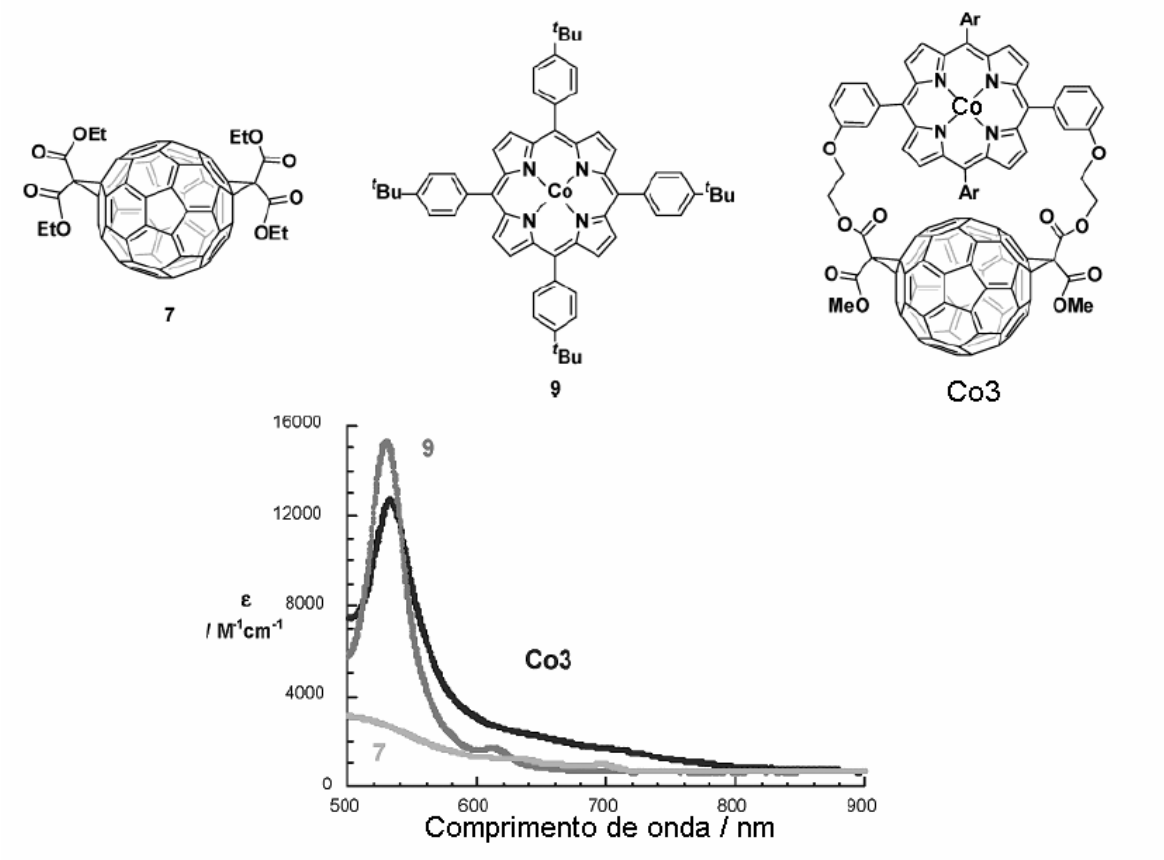


Figura 10. Espectro eletrônico dos complexos acima, em tolueno.[70]

2.0 OBJETIVOS

Esta tese se insere na linha de pesquisa principal do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP. Os sistemas mais explorados pelo grupo têm sido as porfirinas supramoleculares, principalmente os derivados da tetrapiridil porfirina (vide Figura 3.B). Nesses sistemas, os grupos piridínicos ligados ao anel porfirínico nas posições *meso* servem como conectores para a formação de espécies supramoleculares, interagindo com complexos metálicos periféricos. Devido à livre rotação dos anéis piridínicos, o grau de comunicação π entre o anel porfirínico e os sítios periféricos é limitado, proporcionando ao mesmo tempo, propriedades supramoleculares bastante interessantes por preservar a identidade dos componentes na supermolécula.

Em sistemas eletroquímicos, fotoquímicos, fotofísicos e catalíticos, o aumento da interação entre o centro macrocíclico conjugado e os complexos periféricos torna-se desejável, por permitir maior comunicação entre os mesmos e consequentemente, a exploração dos efeitos eletrônicos, como transporte de fótons e de elétrons. Nesse sentido, um sistema especialmente interessante é a tetrapiridilporfirazina (Figura 3A), onde o anel piridínico está conjugado ao centro macrocíclico, fazendo parte do sistema eletrônico como todo. A exploração desse sistema em nosso grupo começou há cerca de uma década, com os trabalhos de Marcos Makoto Toyama[59-61], e tem mostrado ser bastante interessante e promissora, embora apresente maiores dificuldade.

De fato, a química das ftalocianinas difere bastante da química das porfirinas, por causa da extensa conjugação no anel e pela presença do núcleo

tetraazaporfirínico, onde as posições *meso* são ocupadas pelo nitrogênio, em vez do carbono. A rigorosa planaridade do anel porfirazínico permite a formação de filmes moleculares bastante homogêneos e condutores, justificando importantes aplicações nanotecnológicas, principalmente em dispositivos de gravação óptica (CD-Rom). Contudo, a facilidade de interação π intermolecular acaba restringindo das porfirazinas na solubilidade na maioria dos solventes, favorecendo processos de agregação e precipitação. Tal aspecto dificulta bastante a realização dos procedimentos sintéticos, em relação aos sistemas porfirínicos. Essa tem sido uma das razões pelo avanço mais lento dos trabalhos com as tetrapiridilporfirazinas na química supramolecular.

Assim, este tese teve como objetivos principais:

1. Ampliar a investigação sobre as porfirazinas polimetaladas, iniciada por Toyama[59-61], com a utilização de novas ferramentas de trabalho.

2. Preparar e caracterizar novas supermoléculas por meio de métodos espectroscópicos e eletroquímicos, focalizando principalmente na tetra(3,4-piridil)porfirazina centro metalada com cobalto (CoTPyPz) e o complexo $[Ru(bpy)_2Cl]^+$, tendo em vista a exploração de suas propriedades catalíticas.

3. Estudar a influência da geometria molecular das porfirazinas, em comparação com a das porfirinas, no grau de acoplamento eletrônico e, conseqüentemente, na estabilidade das ligações entre as subunidades, através da técnica de espectrometria de massas.

4. Estudar as propriedades eletrônicas das porfirazinas tetrarrutenadas e explorá-las no desenvolvimento de eletrodos modificados com filmes dos complexos supramoleculares como interface de sensores amperométricos.

5. Explorar um novo sistema supramolecular, onde moléculas de fullereno, C_{60}, são incorporadas às camadas de porfirazinas, e avaliar suas propriedades e possíveis aplicações.

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

Os solventes e reagentes comuns, utilizados nas sínteses e medidas de caracterização, foram de grau analítico, obtidos comercialmente e sem prévia purificação. Os ligantes 3,4-piridinadicarbonitrila, 2,2'-bipiridina, fullereno e os complexos CuTPyPz e CuTSPc foram adquiridos da Sigma-Aldrich. A água, nanopura, utilizada nos experimentos e nas soluções aquosas foi fornecida pelo sistema Millipore Milli-Q. Os materiais utilizados como eletrólitos, e os solventes para uso eletroquímico foram purificados e devidamente tratados, conforme descrito em outras tese e publicações do grupo, por exemplo, Toyama[59-61]

A síntese das supermoléculas foi conduzida segundo procedimento já descrito por Toyama[59-61] e as adaptações e mudanças serão comentadas nos resultados experimentais. A análise elementar dos compostos foi conduzida pela Central Analítica do Instituto de Química da USP.

3.2 TÉCNICAS EMPREGADAS

3.2.1 Espectroscopia Raman Ressonante

Para espectros Raman foi utilizado um espectrômetro portátil In Photonics, conforme a Figura 11, com laser de excitação em 785 nm, na faixa de 2000 a 350 cm^{-1}, com potência máxima de 250 mW, operando com fibras ópticas. Esse equipamento tem um foco útil de trabalho de 6 mm de distância e 1 mm de área de cobertura do feixe. As medidas foram conduzidas ajustando a intensidade do feixe

até conseguir um melhor compromisso entre a qualidade do sinal Raman e a resistência da amostra à ação do laser. As amostram foram geralmente condicionadas em pequenos recipientes de alumínio, de 3 mm de diâmetro, usados em ánalise térmogravimétrica.

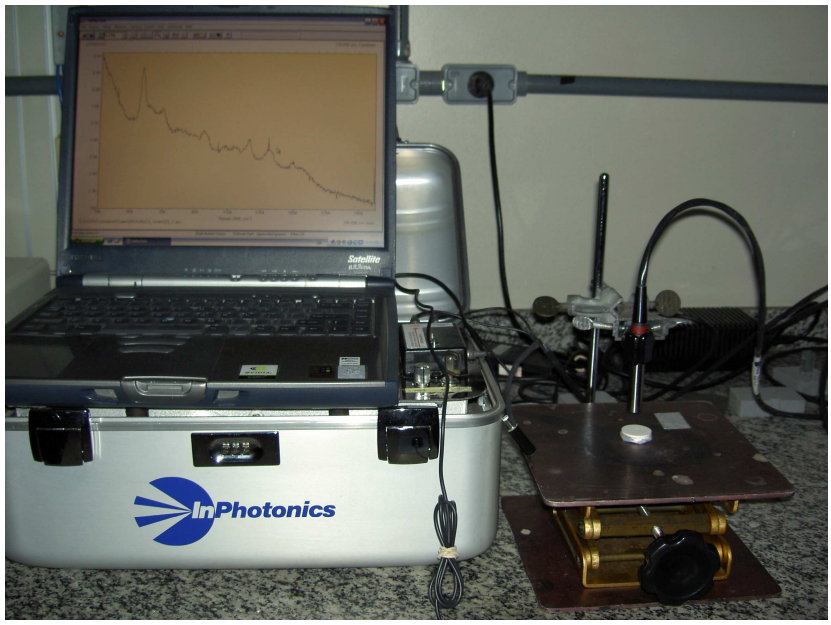


Figura 11. Espectrômetro Raman ressonante portátil In Photonics e sua sonda laser.

3.2.2 Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e do visível, entre 190 e 1100 nm, foram obtidos no espectrofotômetro de matriz de diodos HP8453, usando celas de quartzo, com caminho óptico de 1 cm.

Os espectros de reflectância para filmes, obtidos entre 350 e 2500 nm, foram adquiridos num espectrômetro portátil, modelo FieldSpec®3, da Analytical Spectral Devices Inc. (ASD) (Figura 12). Este aparelho opera com fibras ópticas, em

varredura contínua, com tempo de aquisição espectral de milisegundos. Sua maior aplicabilidade está na região do infravermelho próximo.

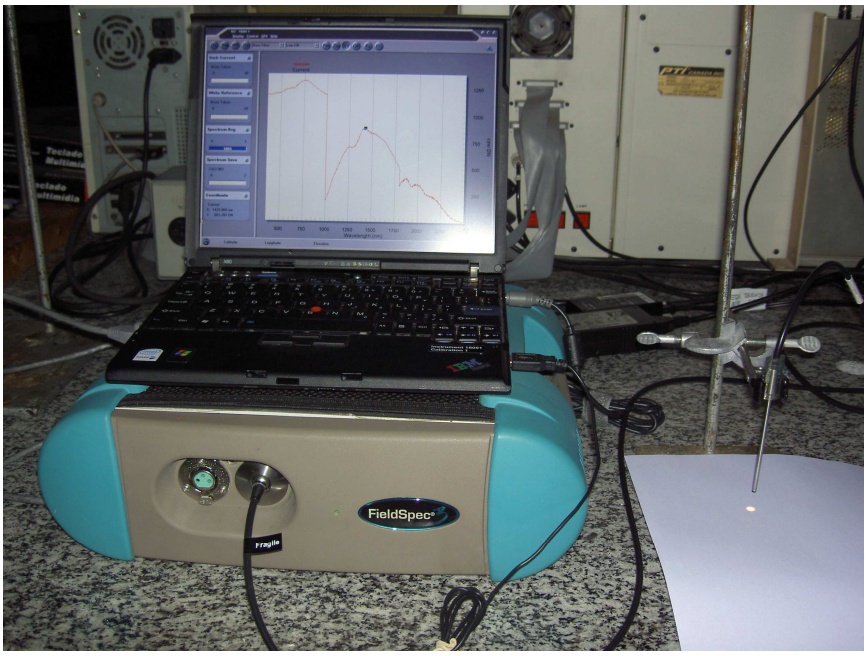


Figura 12. Espectrômetro portátil FieldSpec®[3], com sua sonda de fibras ópticas.

3.2.3 Espectrometria de Massa

Os espectros de massa foram obtidos num Espectrômetro de Massa híbrido Q-Tof, tanto nos experimentos ESI-MS como ESI-MS/MS (Laboratório Thomson de Espectrometria de Massas do IQ-UNICAMP sob coordenação do Prof. Dr. Marcos N. Eberlin). Utilizou-se um quadrupolo anterior ao analisador de massas por tempo de vôo, onde íons de diferentes *m/z* são acelerados por um campo elétrico e ganham velocidade, a qual é determinada por suas razões *m/z* e pela intensidade do campo a que foram submetidos. Assim, após percorrer um tubo sem campo elétrico ou

magnético aplicado, os íons atingem o detector em tempos diferentes de acordo com suas relações *m/z*. Os solventes usados nos experimentos ESI-MS foram metanol ou mistura de metanol/ácido metanóico.

3.2.4 Voltametrias Cíclica (VC) e de Pulso Diferencial (VPD) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os voltamogramas cíclico e de pulso diferencial foram obtidos em solução de acetonitrila (AN) ou N,N´-dimetil formamida (DMF), usando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30 (Figura 13), ou um potenciostato/gasvanostato modelo 283 da Princeton Applied Research, usando um software da Research Electrochemistry, versão 4.30.

Os experimentos foram realizados numa cela convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho de platina; o eletrodo de referência de Ag | Ag^+ (0,010 mol.dm^{-3} em CH_3CN) e o eletrodo auxiliar um fio de platina. O DMF utilizado foi de pureza ≥99,8 % e seu manuseio se deu num *glover bag*. O sal do eletrólito $[(C_2H_5)_4N]ClO_4$ - $TEAClO_4$ - foi preparado pela neutralização de $[(C_2H_5)_4N]OH$ com $HClO_4$ e purificado por recristalização em água e secado sob vácuo. Todos os potenciais serão referenciados ao eletrodo padrão de hidrogênio, EPH, somando-se 0,503 V aos dados experimentais. Nos estudos em meio aquoso, foi utilizado o eletrodo de Ag | AgCl (KCl 1,00 M) como referência (0,222V vs EPH).

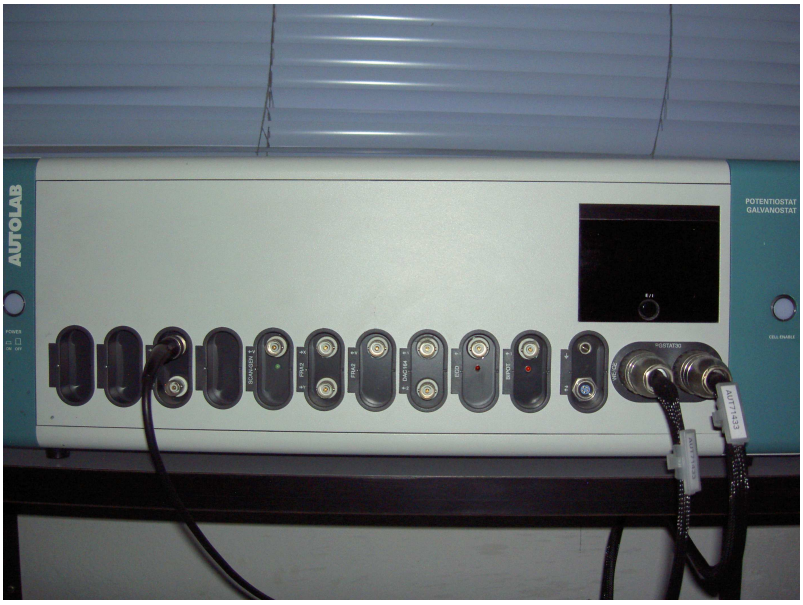


Figura 13. Potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30.

3.2.5 Espectroeletroquímica

As medidas de espectroletroquímica foram realizadas em um espectrofotômetro HP 8453A, na faixa de 190 a 1100 nm. No arranjo com o aparelho, utilizou-se uma cubeta de caminho ótico igual a 0,025 cm, com uma mini-rede de ouro como eletrodo de trabalho, e os demais eletrodos como nas condições descritas para uma cela eletroquímica convencional, citada em 3.3.4.

3.2.6 Microscopia de Varredura por Força Atômica (AFM)

As medidas de microscopia de varredura por força atômica foram obtidas no modo intermitente de contato em um microscópio PicoSPM I (Molecular Imaging), com os controladores MacMode e PicoScan 2100 (Molecular Imaging), a partir da

varredura de filmes finos com sondas MAClever Type II. As imagens realizadas em MACMode foram obtidas com velocidade de varredura entre 1 e 2Hz, com 256 medições por linha.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DAS SUPERMOLÉCULAS DE PORFIRAZINA

As sínteses dos complexos supramoleculares H_2TRPyPz e CuTRPyPz foram baseadas nos trabalhos de Toyama[60,61]. De uma forma geral, as supermoléculas de porfirazinas centro-metaladas e coordenadas a grupos de $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ eram obtidas, tendo como ponto de partida, a síntese do macrociclo base-livre. Em seguida, desprotonando-se o centro coordenante da porfirazina, inseriam-se os íons metálicos desejados. Finalmente, as porfirazinas centro-metaladas eram submetidas a reações com o complexo $[Ru(bpy)_2Cl_2]$, em refluxo. Podemos resumir esta descrição através do esquema abaixo.

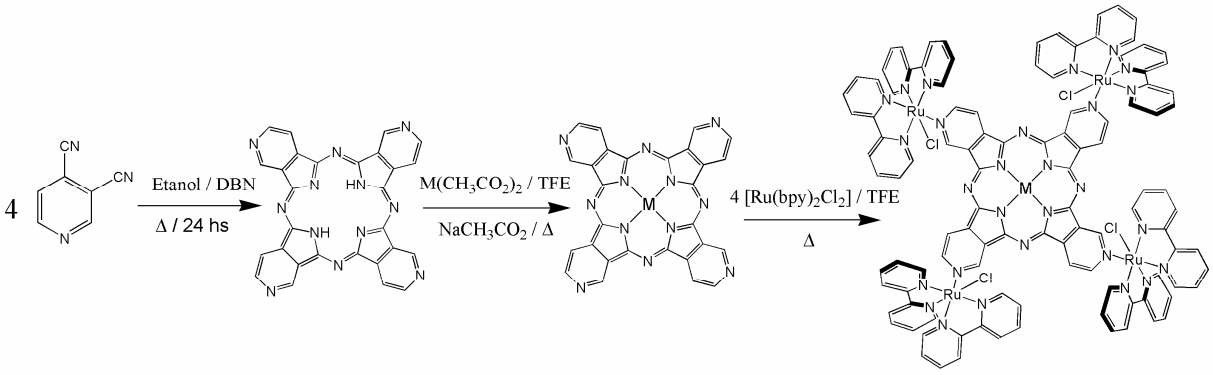


Figura 14. Rota sintética para MTRPyPz, onde M = Cu(II), Co(II).

Esta última etapa constituía-se no maior desafio da rota sintética, uma vez que a maioria das porfirazinas centro-metaladas são insolúveis em solventes orgânicos comuns, mesmo em trifluoroetanol (TFE) que tem sido um solvente bastante especial em nosso laboratório, apesar de excessivamente caro. Este último,

entretanto, permite a dissolução da porfirazina base-livre, e excepcionalmente de algumas espécies metaladas, como as de cobre e zinco, sendo que, esta última, em mistura com ácido acético glacial. Para a obtenção da supermolécula de porfirazina com cobalto, por ser insolúvel em TFE e demais solventes, foi necessária uma substancial alteração na rota sintética.

Em vez de submeter o macrociclo centro-metalado à reação com os complexos de rutênio, inicialmente sintetizou-se a supermolécula de porfirazina base-livre, H_2TRPyPz, e em seguida, já com os complexos de rutênio coordenados, promoveu-se a inserção do íon metálico. Uma vez que as porfirazinas tetrarrutenadas são solúveis em solventes orgânicos polares, como metanol e DMF, a reação com acetato de cobalto(II) para a incorporação do metal é facilitada. Em contrapartida, é necessário que se evite a descoordenação dos complexos de rutênio durante esta reação, garantindo para isso, um excesso de $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ em solução.

Esta nova rota sintética é resumida no esquema abaixo:

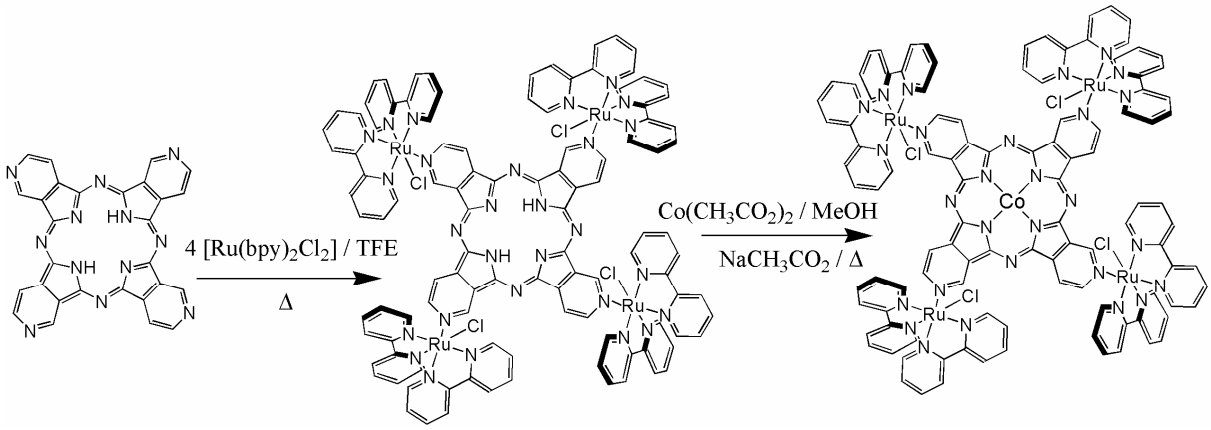


Figura 15. Rota sintética para CoTRPyPz.

A seguir, descrevemos com mais detalhes, as reações realizadas.

4.1.1 Tetra(3,4-piridil)porfirazina base-livre, H_2TPyPz

A síntese de H_2TPyPz foi adaptada do método descrito por Tomoda e colaboradores[87]. Em um balão de 100 mL, dissolveu-se 11 mmol de 3,4-piridinadicarbonitrila em 20 mL de etanol e a mistura foi aquecida e colocada em refluxo, sob atmosfera inerte de Ar. Adicionou-se 20 mmol de DBN e a reação foi mantida por 20 horas. É necessário submeter a mistura sob intensa agitação e atentar para que o meio reacional não se seque, uma vez que à medida que a reação se procede, ocorre a formação de um produto muito viscoso de coloração azul escura, e a temperatura do meio pode se elevar a cerca de 250 ºC. No final da reação, secou-se o produto em um evaporador rotatório e, em seguida, dissolveu-se o mesmo em, aproximadamente, 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, resfriando-se o recipiente em uma cuba de gelo. Em seguida, separou-se a mistura em três porções iguais e adicionou-se, cada uma, a 1 L de uma solução aquosa 0,1 mol.dm^{-3} de Na(CH_3CO_2), amenizando o pH. As misturas resultantes devem ser conservadas por uma noite, a fim de melhorar a precipitação do sólido azulado. O produto foi separado por centrifugação, lavado com água destilada e etanol e, finalmente, purificado por extração contínua em etanol e acetona. O rendimento foi de, aproximadamente, 20%. O resultado da análise elementar do composto H_2TPyPz, cuja fórmula é $C_{28}H_{14}N_{12}.3H_2O$, com massa molar de 572,6 g.mol^{-1}, apresentou-se coerente com o esperado. % Valor Experimental (Calculado): C 59,4 (58,7); H 3,6 (3,5); N 28,1 (29,4).

4.1.2 Tetra(3,4-piridil)porfirazina tetrarrutenada, H_2TRPyPz

O complexo $[Ru(bipy)_2Cl_2]$ foi preparado refluxando-se $RuCl_3 \cdot nH_2O$, LiCl e 2,2'-bipiridina, conforme descrito na literatura.[88]

Dissolveu-se o complexo de rutênio (372 mg, 0,741 mmol) em trifluoroetanol, colocando-o em refluxo, sob atmosfera inerte de argônio. Adicionou-se, sobre a mistura, uma solução concentrada de H_2TPyPz (98,5 mg, 0,172 mmol) em trifluoroetanol, permanecendo o refluxo por 4hs. A razão molar entre os reagentes foi de 4,3:1, respectivamente. Eliminou-se todo o solvente em evaporador rotatório, redissolveu-se o produto em metanol e procedeu-se o refluxo por mais 3h. Em seguida, filtrou-se a mistura para reter a porfirazina base-livre que não reagiu. Novamente, o solvente foi eliminado e dissolveu-se o produto em volume mínimo de DMF. Esta solução foi vertida, lentamente, sobre um volume 10 vezes maior de solução saturada de acetona e LiCl. O precipitado foi filtrado e lavado com acetona. O sólido foi dissolvido em metanol e precipitado em uma solução aquosa de LiTFMS. O produto final foi filtrado e lavado com solução diluída de LiTFMS.

A purificação foi prosseguida em uma coluna de cromatografia contendo alumina neutra, iniciando-se a eluição com uma mistura de diclorometano/etanol (95:5). A polaridade da solução foi controlada através da adição de etanol. Análise elementar para $Ru_4C_{112}H_{78}N_{28}O_{12}S_4F_{12}Cl_4.7H_2O$ (3036 $g.mol^{-1}$): % Valor Experimental (Calculado): C 43,0 (44,3); H 2,9 (3,0); N 12,0 (12,9).

4.1.3 Tetra(3,4-piridil)porfirazina de cobre tetrarrutenada, CuTRPyPz

O procedimento de síntese é análogo ao descrito para H_2TRPyPz, respeitando-se a proporção entre os reagentes. A análise elementar para o composto $C_{112}H_{76}N_{28}Ru_4CuF_{12}S_4O_{12}Cl_4.5H_2O$ (3062 g.mol^{-1}) apresentou-se coerente com o esperado. % Valor Experimental (Calculado*)*: C 43,6 (43,9); H 2,9 (2,8); N 13,0 (12,8).

4.1.4 Tetra(3,4-piridil)porfirazina de cobalto tetrarrutenada, CoTRPyPz

Dissolveu-se a supermolécula base-livre, H_2TRPyPz (100 mg, 3,4.10^{-5} mol), em metanol, e sua metalação com Co(II) foi processada adicionando-se à mistura em refluxo, $Co(CH_3CO_2)_2$ (10 mg, 5,6.10^{-5} mol) na forma sólida. A proporção molar entre os reagentes foi de 1:1,6. Para evitar-se a descoordenação dos complexos de rutênio com o aquecimento, adicionou-se cerca de 17 mg (3,4.10^{-5} mol) do complexo de $[Ru(bipy)_2Cl_2]$. A reação procedeu-se por 1 hora e a purificação do produto foi realizada conforme a descrição para a supermolécula base-livre. Análise elementar do composto CoTRPyPz, $C_{112}H_{76}N_{28}Cl_4Ru_4F_{12}S_4O_{12}Co.12H_2O$ (3183,4 g.mol^{-1}): %Valor Experimental (Calculado*)*: C 41,8 (42,3) 3,1 (3,2) 13,0 (12,3).

4.2 ESPECTROMETRIA DE MASSA

A constituição química das porfirazinas tetrarrutenadas foi confirmada através da espectrometria de massas de ionização por *electrospray*, ESI-MS. Esta é uma

técnica versátil e amplamente empregada em sistemas que vão de moléculas orgânicas, macromoléculas biológicas, dendrímeros a complexos de metais de transição. Estes últimos apresentam características apropriadas para o emprego desta técnica, pois, em geral, tratam-se de espécies naturalmente carregadas e de elevada abundância isotópica. Os complexos de rutênio apresentam-se como compostos iônicos estáveis, constituídos por apenas um estado de oxidação bem definido.[55,89] Neste caso, a massa relativa do íon molecular pode ser obtida pela equação:

$$M = \left(\frac{m}{z}\right) \times z \qquad \text{(Equação I)}$$

onde $\left(\frac{m}{z}\right)$ corresponde ao sinal do espectrômetro e *z* é a carga do íon calculada pela equação:

$$z = \frac{1}{\Delta\left(\frac{m}{z}\right)} \qquad \text{(Equação II)}$$

Na equação acima, $\Delta\left(\frac{m}{z}\right)$ corresponde à diferença entre dois picos isotópicos adjacentes em um dado conjunto de sinais.

4.2.1 CuTRPyPz

Conforme podemos observar no espectro da Figura 16, para a supermolécula de cobre, CuTRPyPz, o cluster iônico centrado em torno de *m/z* 594 e Δ(*m/z*) 0.25, corresponde a $[CuTRPyPz]^{4+}$, com a fórmula $[C_{108}H_{76}N_{28}Cl_4Ru_4Cu]^{4+}$ (2375 $g.mol^{-1}$). Este íon molecular aparece também na forma de um par iônico, associado com o íon

$TFMS^{1-}$, em *m/z* 842 (Δ(*m/z*) 0.33). Na fase gasosa, a espécie tetrarrutenada é mais susceptível à repulsão eletrostática entre os grupos positivamente carregados $[Ru(bpy)_2Cl]^{+}$[54,55,89] provocando dissociações, em sequência, dos grupos periféricos. Este processo gera tanto espécies $[Ru(bpy)_2Cl]^{+}$, em *m/z* 449, como os íons solvatados $[Ru(bpy)_2(CH_3OH)Cl]^{+}$ em *m/z* 480, bem como os fragmentos correspondentes contendo os anéis porfirazínicos. As porfirazinas dupla ou triplamente carregadas, ligadas a dois ou três $[Ru(bpy)_2Cl]^{+}$, foram detectadas através de seus picos característicos em *m/z* 740 e *m/z* 642, respectivamente. A espécie monossubstituída, resultado da perda de três complexos periféricos, não foi observada. Em *m/z* 1038, observamos a espécie tricoordenada, associada a um ânion $TFMS^{1-}$.

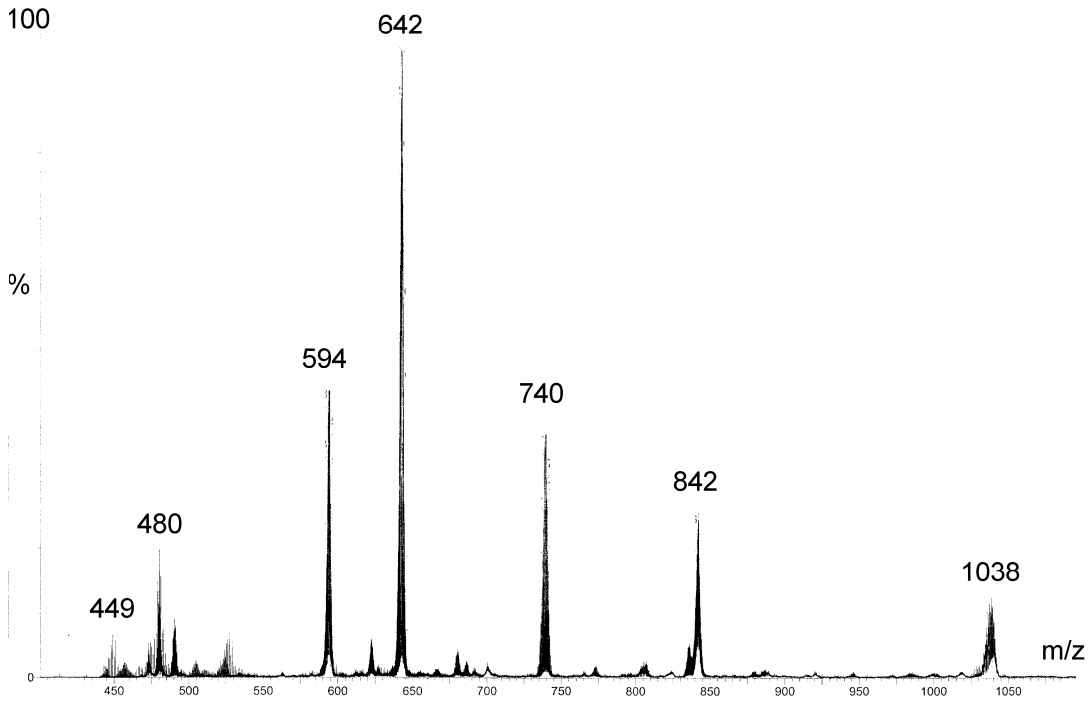


Figura 16: Espectro de massas ESI-MS da CuTRPyPz, em metanol + ácido fórmico.

As atribuições acima foram confirmadas pelo espectro de massas ESI-MS/MS, utilizando a técnica CID (dissociação induzida por colisão) para o íon molecular de *m/z* 594 correspondente ao $[CuTRPyPz]^{4+}$, como mostrado na Figura 17. O que se percebe é que a fragmentação induzida gera um intenso sinal em *m/z* 449, característico do íon $[Ru(bipy)_2Cl]^+$. Os sinais em *m/z* 594, *m/z* 642 e *m/z* 740, são relativos à entidade tetracoordenada e aos íons gerados após a perda de um e dois íons complexos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$, gerando as espécies tripla e duplamente carregadas, respectivamente.

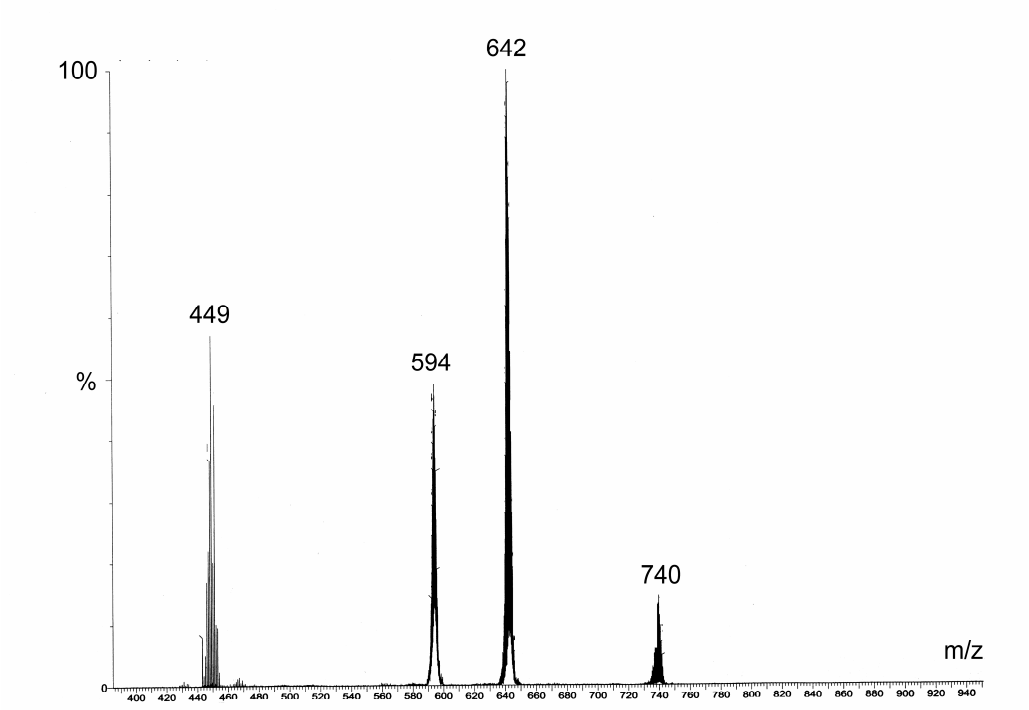


Figura 17. Espectro de massas ESI-MS/MS do íon m/z = 594, de uma solução de CuTRPyPz, em metanol + ácido fórmico.

4.2.2 CoTRPyPz

A supermolécula de cobalto-porfirazina apresentou um perfil semelhante ao visualizado para a CuTRPyPz. Assim como no caso anterior, houve um sinal em *m/z* 593 e Δ(*m/z*) 0.25, correspondente ao composto $[CoTRPyPz]^{4+}$, com a fórmula $[C_{108}H_{76}N_{28}Cl_4Ru_4Co]^{4+}$ (2371 $g.mol^{-1}$). Este íon molecular também forma par iônico com $TFMS^{1-}$, o que pode ser observado em *m/z* 840 (Δ(*m/z*) 0.33). A repulsão eletrostática entre os grupos positivamente carregados $[Ru(bpy)_2Cl]^+$, provocaram dissociações, que gerou o sinal de $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ em *m/z* 449. O que diferencia este sistema do anterior são os sinais que surgem em decorrência da presença de espécies de Co(III), como ocorre em *m/z* 631, referente ao íon molecular tetracoordenado, $[C_{108}H_{76}N_{28}Cl_4Ru_4Co^{III}]^{5+}$ (2371 $g.mol^{-1}$), formando par iônico com o ânion $TFMS^{1-}$. A maior quantidade de picos é um indicativo da presença de uma mistura de íons moleculares contendo Co(II) e Co(III).

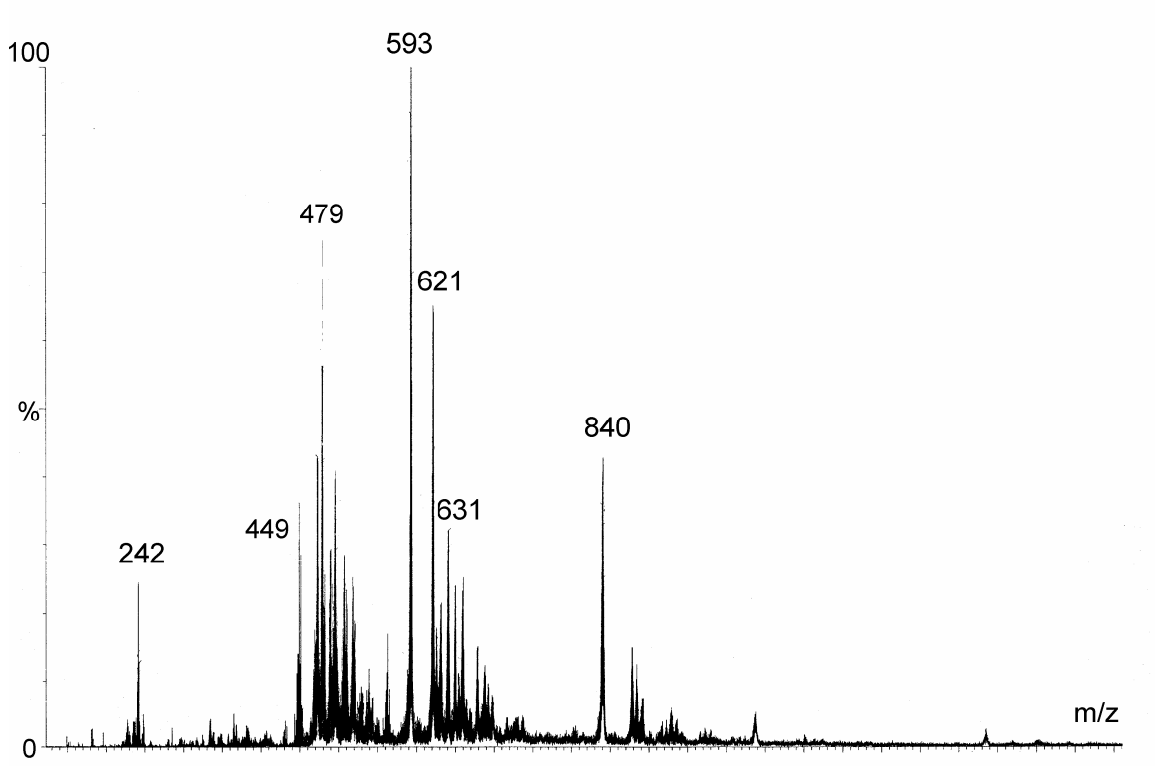


Figura 18. Espectro de massas ESI-MS de CoTRPyPz, em metanol + ácido fórmico.

A espécie $[CoTRPyPz]^{4+}$ localizada em *m/z* 593 foi submetida um novo processo de fragmentação através da técnica CID para ESI-MS/MS. Os resultados constam no espectro da Figura 16. Como foi selecionado um pico referente apenas à espécie de Co(II), então o perfil da posterior fragmentação é praticamente idêntico ao observado para a supermolécula de CuTRPyPz. Percebe-se a presença de um intenso sinal em *m/z* 449, característico do íon $[Ru(bipy)_2Cl]^+$. Os sinais em *m/z* 593, *m/z* 641 e *m/z* 737, são relativos ao íon molecular 4+, ou seja, à entidade tetracoordenada e aos íons gerados após a perda de um e dois íons complexos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$, gerando as espécies tripla e duplamente carregadas, respectivamente.

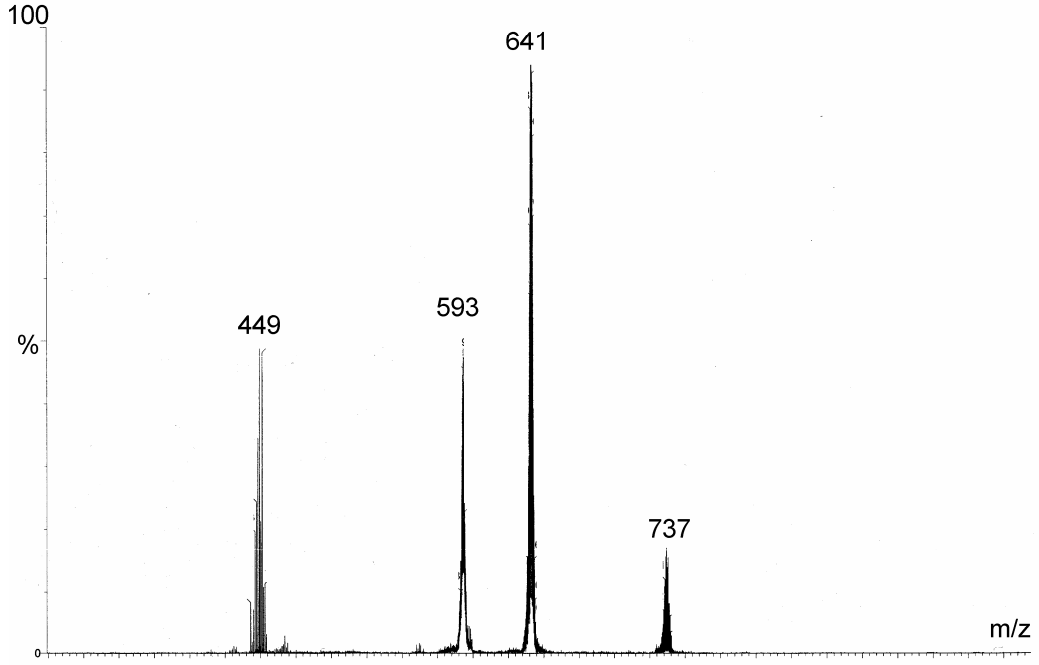


Figura 19. Espectro de massas ESI-MS/MS do íon m/z = 593, de uma solução de CoTRPyPz, em metanol + ácido fórmico.

É importante notar que, em comparação com as piridilporfirinas tetrarrutenadas,[89] os resultados indicaram que a fragmentação ocorre em menor extensão no sistema porfirazínico, apesar de serem semelhantes estruturalmente e possuírem o mesmo número de cargas. Isso indica que as ligações de coordenação Ru–N são mais estáveis nas porfirazinas, refletindo a maior deslocalização de cargas promovida por retrodoação π.

O padrão de fragmentação observado pode ser esquematizado, de forma global, como mostrado na Figura 20.

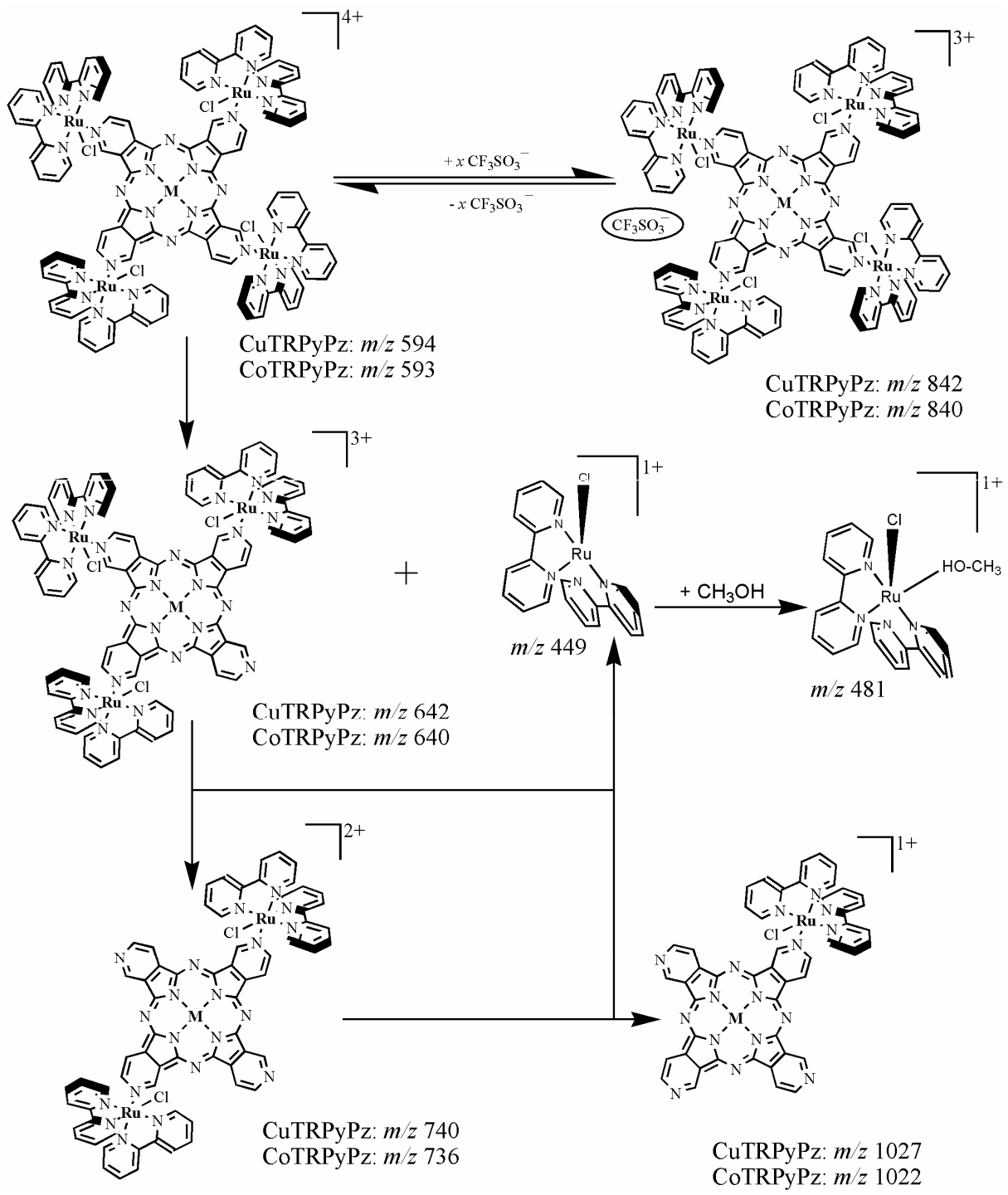


Figura 20. Esquema ilustrando o mecanismo de fragmentação proposto para as supermoléculas MTRPyPz.

4.3 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E ELETROQUÍMICAS

Os complexos porfirazínicos sintetizados foram investigados por meio de voltametria cíclica e espectroeletroquímica de UV-Vis. Esta técnica é muito útil para a elucidação de processos redox de difícil atribuição. Algumas vezes, a resposta eletroquímica é falseada pelos processos redox envolvendo o solvente ou alguma impureza presente na solução, ou devido à lentidão da reação de transferência de elétrons no eletrodo, o que pode levar a voltamogramas cíclicos mal definidos. Esses problemas são comuns em sistemas supramoleculares[90,91].

4.3.1 CuTRPyPz

Tendo como ponto de partida os resultados apresentados por Toyama,[61] faremos uma breve descrição das propriedades espectroscópicas e eletroquímicas da supermolécula de cobre(II) tetra(3,4-piridil)porfirazina, contendo quatro grupos de $[Ru(bpy)_2Cl]^+$, CuTRPyPz, utilizada neste presente trabalho para aplicações eletrocatalíticas.

No espectro eletrônico apresentado a seguir, podemos observar duas bandas intensas e características do macrociclo central, que são a banda Soret e a banda Q, em 400 e 695 nm, respectivamente. Suas atribuições foram feitas em comparação com os trabalhos teóricos de Gouterman[92] e colaboradores, para metaloporfirinas. Segundo este modelo dos quatro orbitais de fronteira, os orbitais $a_{1u}(\pi)$ e $a_{2u}(\pi)$ (HOMO) encontram-se completamente preenchidos e o orbital vazio de menor energia possui simetria $e_g(\pi)$ (LUMO). Entre os dois orbitais preenchidos, no caso das ftalocianinas, há uma significativa separação de energia, o que dá origem ao

significativo deslocamento entre as bandas B (B_1 e B_2), referentes às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ entre os orbitais $1a_{2u} \rightarrow 1e_g^*$ e $1b_{1u} \rightarrow 1e_g^*$, respectivamente, e as bandas Q, que surgem devido à transição $1a_{2u} \rightarrow 1e_g^*$, que é de menor energia. As bandas B aparecem na região de 350 nm e as bandas Q, na região de absorção de 600-750 nm em ftalocianinas mono-metaladas.

Tendo como base essas atribuições, o espectro eletrônico do complexo supramolecular é consistente com a estrutura proposta, tendo sido observadas bandas de absorção em 296, 326, 382, 430, 490, 602 e 702 nm. Os picos em 296, 326 e 490 nm podem ser atribuídos, respectivamente, às transições $p\pi \rightarrow p\pi^*$ das bipiridinas, e às transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT) $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow bpy(p\pi_1^*)$ e $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow bpy(p\pi_2^*)$ dentro do grupo $[Ru(bpy)_2Cl]^+$. As bandas em 356 e 382 nm podem ser atribuídas às bandas Soret B_2 e B_1, e aquelas em 602 e 702 nm, às bandas Q da porfirazina de cobre. Finalmente, a transição em 430 nm é consistente com a MLCT $Ru^{II} \rightarrow TPyPz$ ($d\pi \rightarrow p\pi^*$). [60,93]

É importante notar que as bandas Q da porfirazina tetrarrutenada em 602 e 702 nm estão deslocados batocromicamente em relação ao seu macrociclo precursor, cobre(II) porfirazina, que apresenta as mesmas em 593 e 660 nm. Além disso, o perfil alargado das bandas reflete a ocorrência do acoplamento exciton associado à formação de espécies agregadas pelas nuvens π.[93]

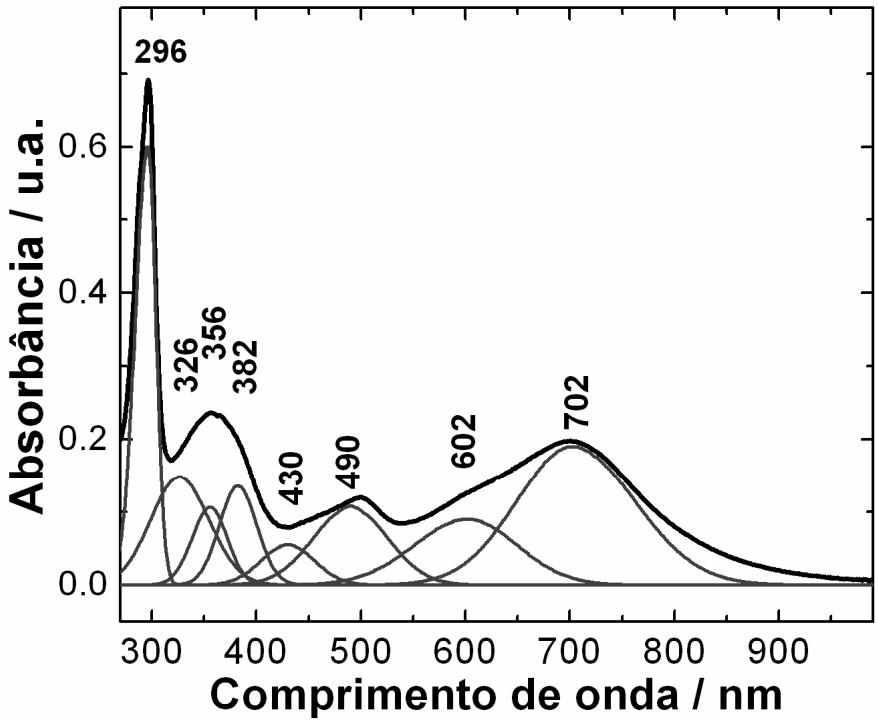


Figura 21. Espectro UV-Vis de uma solução $3{,}4\times10^{-6}$ mol.dm^{-3} de $[CuTRPyPz]^{4+}$ em metanol.

As propriedades eletroquímicas da supermolécula podem ser avaliadas pelos ensaios de voltametria cíclica e espectroeletroquímica. Os voltamogramas exibem diversas ondas, cujas intensidades relativas são de 1:1 e 1:4, na faixa de -1,5 a 1,7 V, conforme a Figura 22.

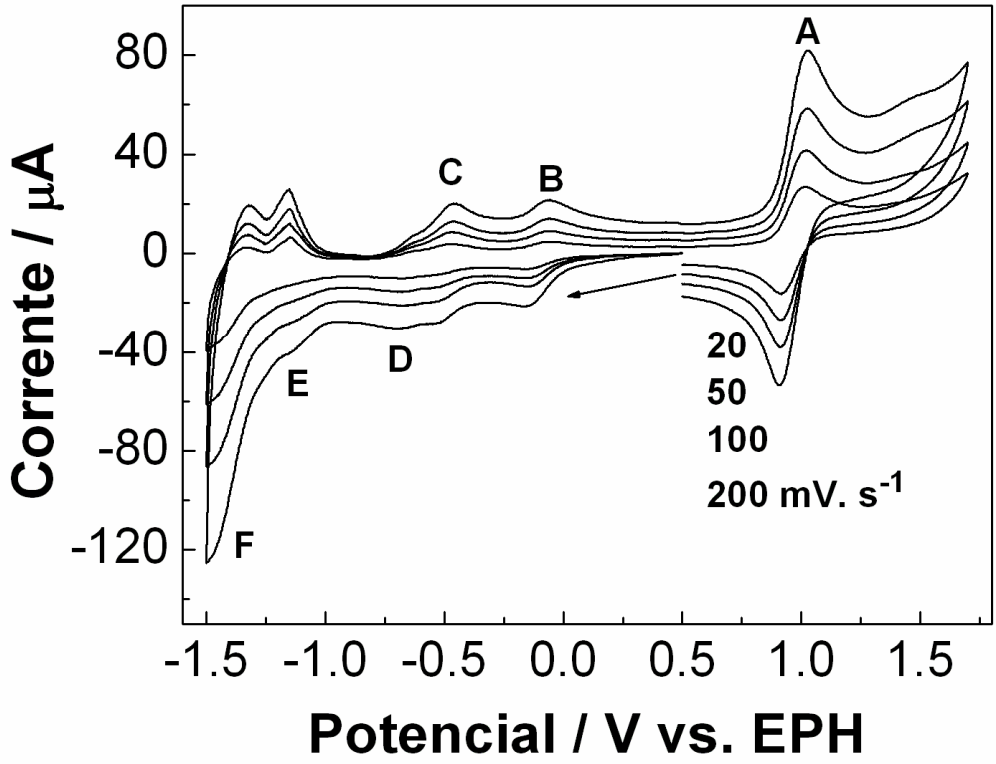


Figura 22. Voltamogramas cíclicos de uma solução $2{,}8\times10^{-3}$ mol.dm^{-3} de $[CuTRPyPz]^{4+}$ em DMF, contendo 0,10 mol.dm^{-3} de $TEAClO_4$, na faixa de 1,7 a -1,5 V, através de um eletrodo de disco de platina.

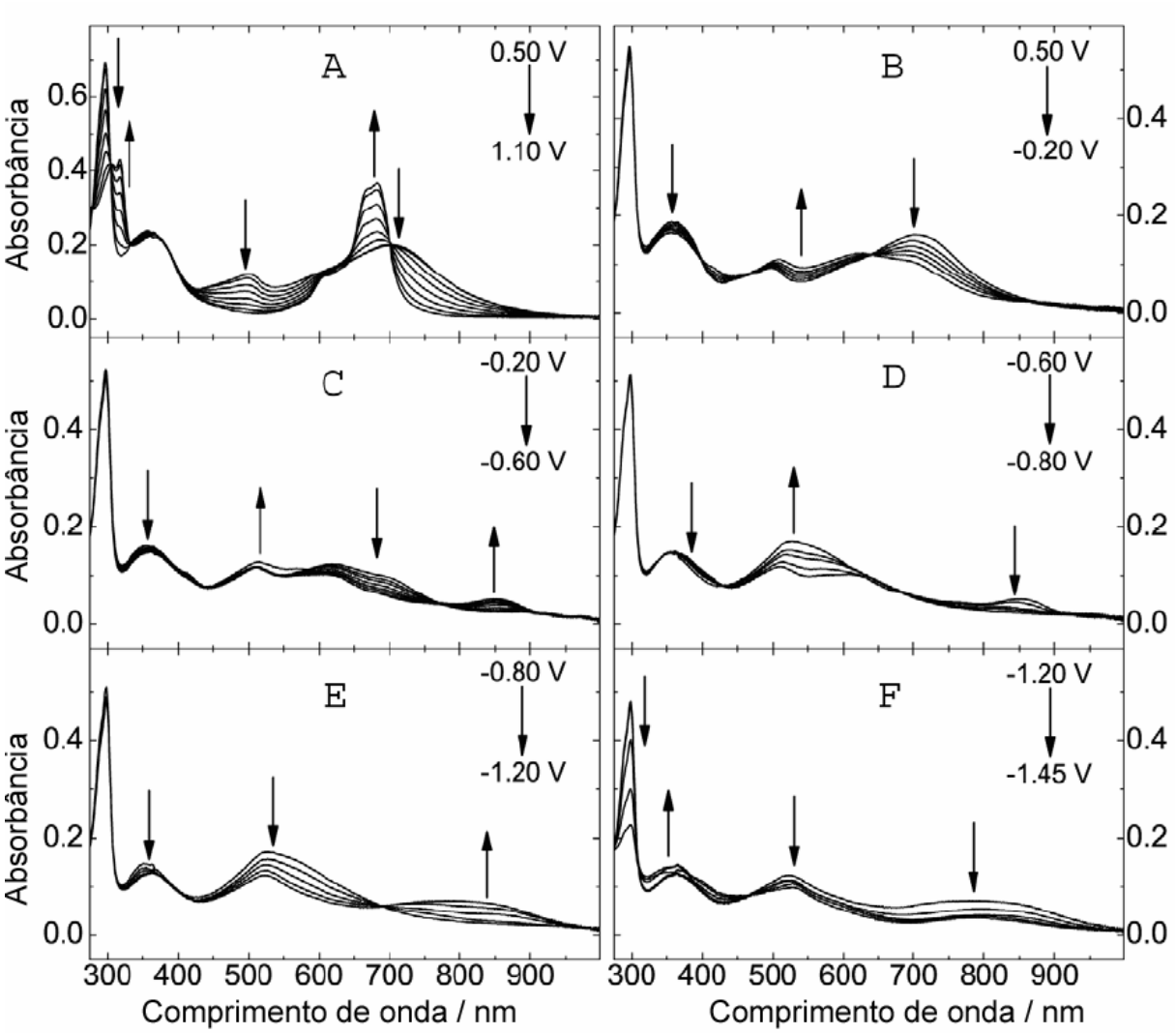


Figura 23. Espectroeletroquímica UV-Vis de uma solução 0,10 mmol.dm^{-3} em DMF, contendo 0,10 mol.dm^{-}3 de $TEAClO_4$, na faixa de -1,45 a 1,1 V.

Os resultados espectroeletroquímicos podem ser visualizados na Figura 23. A oxidação dos complexos periféricos em 0,97 V provoca o desaparecimento da banda MLCT em 490 nm, enquanto que as bandas Q alargadas em 602 nm e 706 nm colapsam em uma banda estreita em 670 nm (parte A da Figura 23), característica das espécies monoméricas, não associadas. Isto pode ser explicado considerando-se que os complexos de Ru(II) tenham se oxidado para Ru(III), aumentando a carga

positiva sobre nos complexos periféricos, diminuindo-se a possibilidade de ocorrerem interações π entre as supermoléculas. No voltamograma observamos uma onda fraca e irreversível em 1,5 V, sugerindo a oxidação do anel porfirazínico, levando a decomposição do complexo.

Foram observadas quatro reações de redução na faixa de 0,5 a -1,1 V, pelo voltamograma. De acordo com os padrões observados na espectroeletroquímica (Figura 23, partes B a E), podemos concluir que tais processos não envolve os complexos de rutênio periféricos, pois a banda π→π* da bipiridina em 293 nm, além da banda MLCT em 490 nm permaneceram praticamente inalteradas.

Os processos quase-reversíveis em -0,11 e -0,50 V (ondas B e C no voltamograma) são atribuídos às primeira e segunda reduções do anel central. De fato, quando o potencial foi alterado de 0,50 para -0,20 V, foi observada uma diminuição na intensidade das bandas Soret e Q, em 360 e 710 nm, e um incremento da absorbância em 550 nm foi notado, indicando a formação do ânion radicalar na porfirazina. Quando o potencial foi alterado de -0,20 a -0,60 V, ocorreu a diminuição da intensidade das bandas atribuídas ao ânion radicalar e, simultaneamente, o crescimento de uma nova banda em 853 nm, consistente com a formação do diânion na porfirazina.

O terceiro processo de redução (onda D), observado entre -0,60 e -0,80 V, provocou o decaimento da banda em 853 nm e o aumento da absorbância em 525 nm, dando origem a uma banda larga. O quarto processo de redução foi encontrado entre -0,80 e -1,20 V, com o surgimento de uma banda bastante alargada em 823 nm, concomitantemente com o decréscimo em 525 nm. Estes processos estão centrados no anel central. Considerando-se as reduções anteriores na porfirazina, é provável a participação dos estados Cu(I) e Cu(0) nos dois processos.

Finalmente, a última onda em -1,39 V apresenta uma intensidade comparável ao do processo Ru(III/II), levando a acentuadas mudanças nas bandas em 293 e 490 nm do complexo de rutênio, indicando a redução dos ligantes bipiridina.

4.3.2 CoTRPyPz

Tendo como base os resultados obtidos para a CuTRPyPz, o espectro UV-VIS do complexo CoTRPyPz, da Figura 24, apresenta bandas de absorção máximas em 300, 326, 358, 399, 455, 502, 612 e 725 nm, em DMF. Os picos em 300, 326 e 502 nm podem ser atribuídas, respectivamente, às transições $p\pi \rightarrow p\pi^*$ das bipiridinas, e às transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT) $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow bpy(p\pi_1^*)$ e $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow bpy(p\pi_2^*)$ dentro do grupo $[Ru(bpy)_2Cl]^+$. As bandas em 358 e 399 nm podem ser atribuídas às bandas Soret B_2 e B_1, e aquelas em 612 e 725 nm, às bandas Q da porfirazina de cobalto. Finalmente, a transição em 455 nm é consistente com a MLCT $Ru^{II} \rightarrow TPyPz$ ($d\pi \rightarrow p\pi^*$).

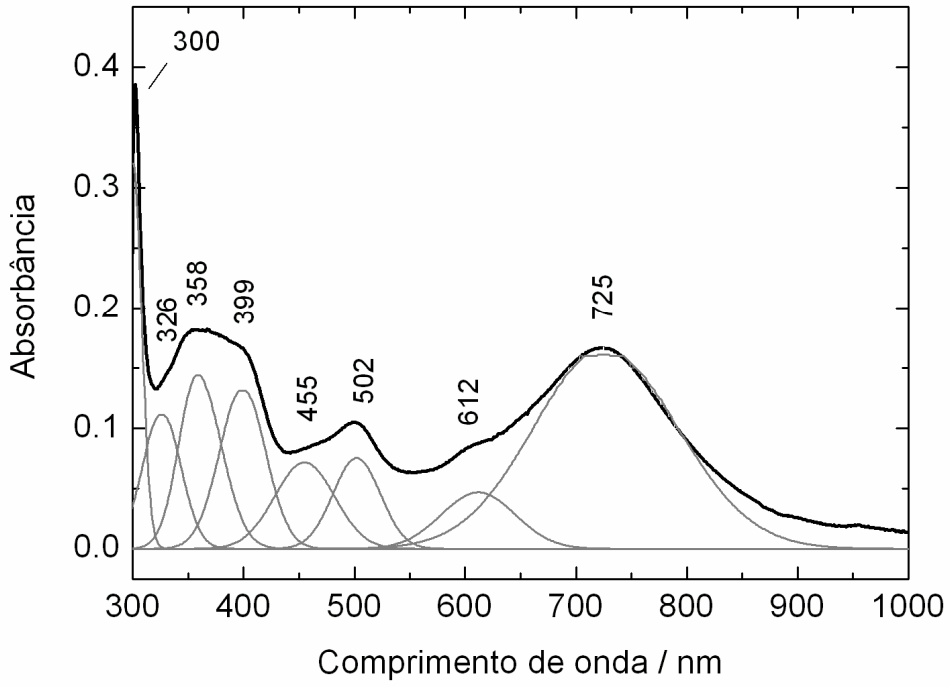


Figura 24. Espectro UV-Vis de uma solução 2,5 ×10^{-6} mol.dm^{-3} de $[CoTRPyPz]^{4+}$ em DMF.

Na Figura 25 são apresentados os voltamogramas cíclicos da cobalto–porfirazina tetrarrutenada, na faixa de 0,5 a -1,7 V (vs. EPH), em DMF, com solução de eletrólito suporte de $TEAClO_4$ 0,10 mol.dm^{-3}, realizados em diferentes velocidades de varredura. Percebem-se dois pares de ondas quase-reversíveis, em -0,1 e -0,4 V, identificados como C e D, e um processo irreversível em -1,1 V (onda E).

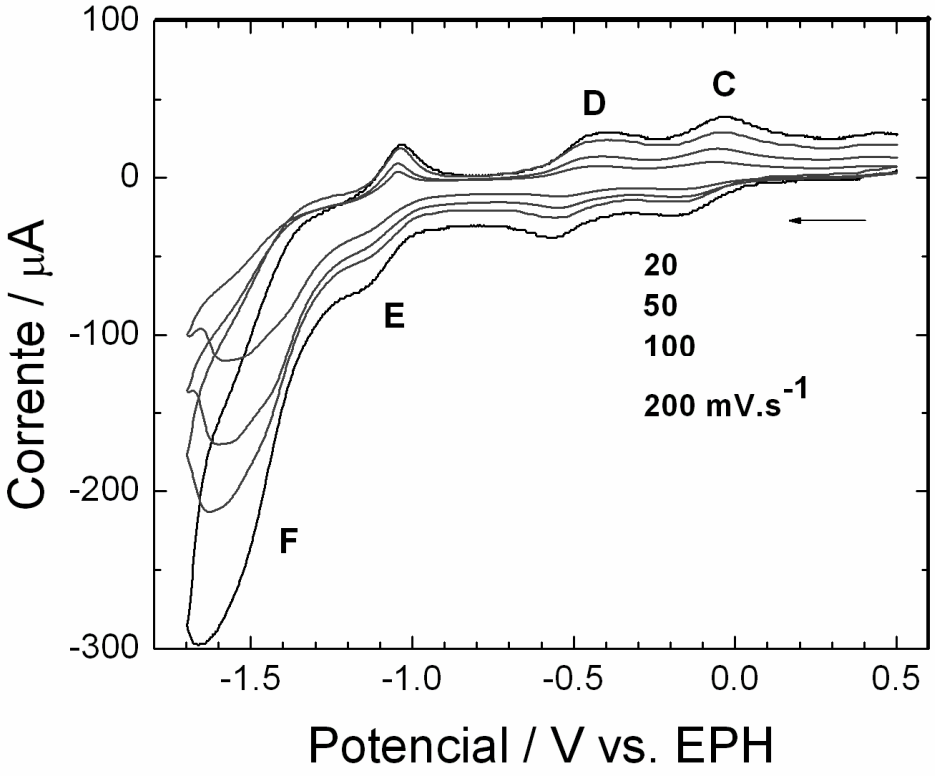


Figura 25. Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,0\times10^{-3}$ mol.dm^{-3} de $[CoTRPyPz]^{4+}$ em DMF, contendo 0,10 mol.dm^{-3} de $TEAClO_4$, na faixa de 0,5 a -1,7 V, através de um eletrodo de disco de platina.

Podemos atribuir aos pares quase-reversíveis, a redução do metal (Co(II)/Co(I)) e a primeira redução do anel porfirazínico, respectivamente. A onda em potencial -1,1 V pode ser atribuída à segunda redução do anel central. Em analogia com a voltametria da espécie de cobre, o processo na onda F refere-se à redução dos grupos bipiridinas.

Os voltamogramas cíclicos do complexo no sentido anódico, na faixa de potencial entre 0,2 a 1,3 V, conforme Figura 26, apresentam uma onda larga e intensa 1,1 V (A), e uma outra onda em 0,9 V (B). Pode-se atribuir a essa onda

larga, a sobreposição dos potenciais de oxidação do metal (Co(II)/Co(III)), do macrociclo, e dos íons rutênios (Ru(II)/Ru(III)), dos complexos periféricos.

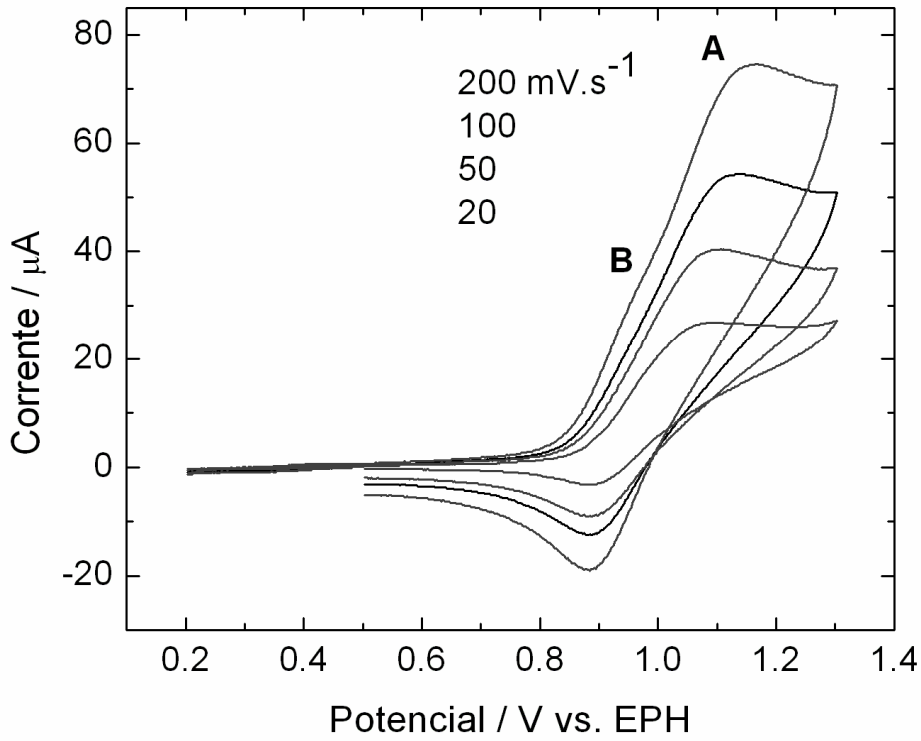


Figura 26. Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,0\times10^{-3}$ mol.dm^{-3} de $[CoTRPyPz]^{4+}$ em DMF, contendo 0,10 mol.dm^{-3} de $TEAClO_4$, na faixa de 0,2 a 1,3 V, através de um eletrodo de disco de platina.

Nos voltamogramas de pulso diferencial (DPV) das Figuras 27 e 28, calculando-se a razão das integrais das áreas sob as ondas em 0,9 V e -0,1 V, obteve-se um valor de aproximadamente cinco. Por outro lado, a razão das áreas sob as ondas em -0,1 e -0,5 V é de aproximadamente um. Podemos, assim, deduzir que as ondas sobrepostas, observadas em potenciais positivos, correspondem a uma soma de processos envolvendo cinco elétrons, provavelmente originados nos

quatro núcleos de rutênio, mais no cobalto central. Por sua vez, em potenciais negativos, cada um dos processos deve ser monoeletrônico, como se espera para as reduções do anel porfirazínico e para a redução do metal central.

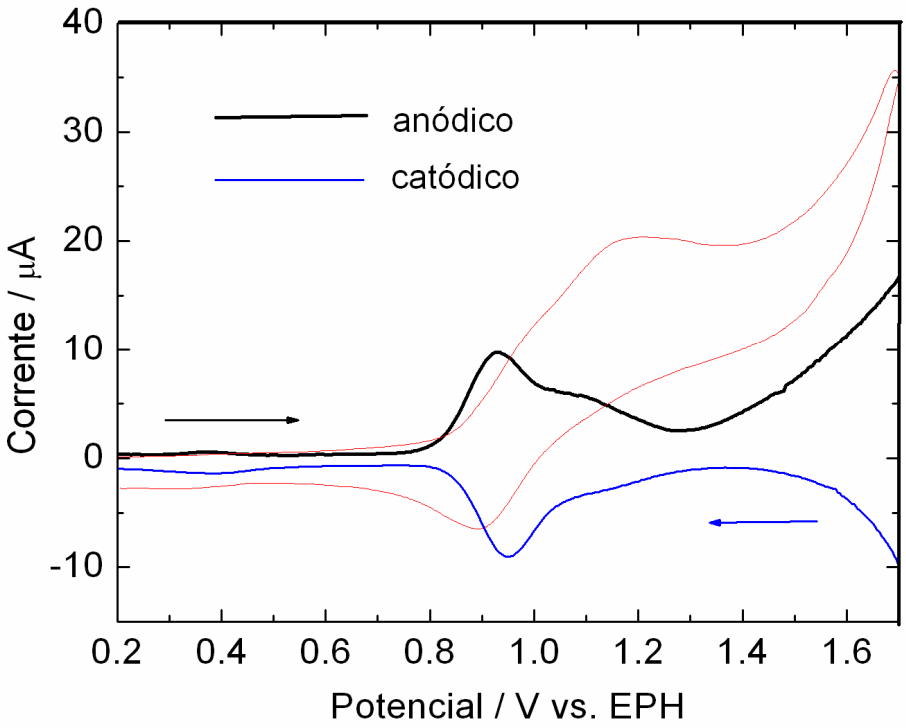


Figura 27. DPV de uma solução $1{,}0\times10^{-3}$ mol.dm^{-3} de $[CoTRPyPz]^{4+}$ em DMF, contendo 0,10 mol.dm^{-3} de $TEAClO_4$, na faixa de 0,2 a 1,7 V, através de um eletrodo de disco de platina, com velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1}.

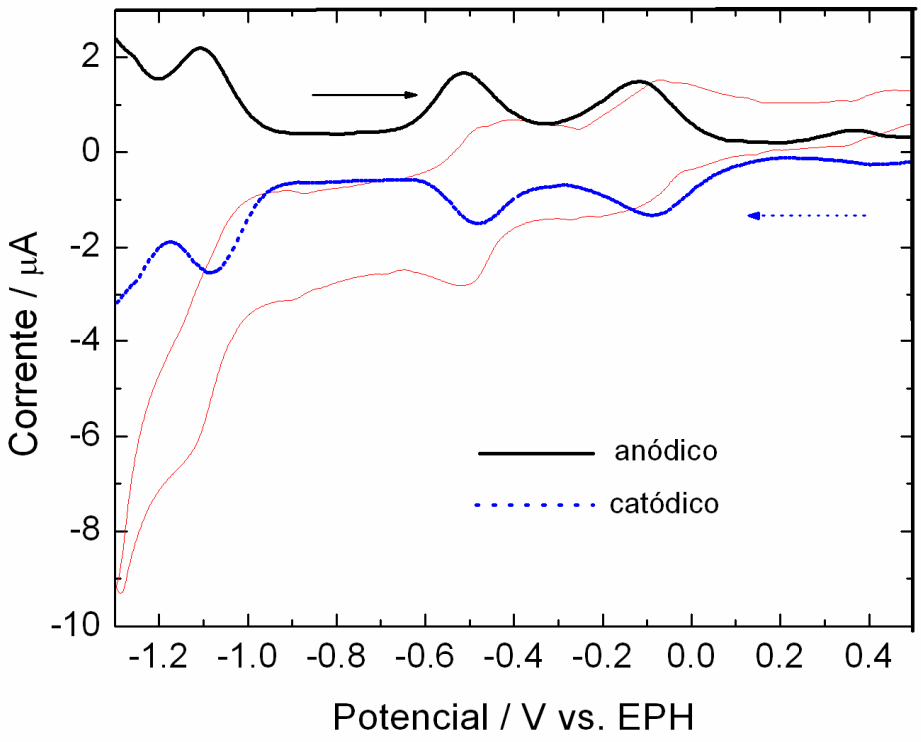


Figura 28. DPV de uma solução $1{,}0\times10^{-3}$ mol.dm^{-3} de $[CoTRPyPz]^{4+}$ em DMF, contendo 0,10 mol.dm^{-3} de $TEAClO_4$, na faixa de -1,3 a 0,5 V, através de um eletrodo de disco de platina, com velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1}.

Para reforçarmos as atribuições dos processos eletroquímicos, trataremos dos resultados da espectroeletroquímica. Aplicando-se potencias de 0,5 a 1,0 V, como mostrado na Figura 29, verificou-se apenas uma pequena redução de intensidade das bandas em 400 e 726 nm, referentes ao macrociclo da porfirazina, e uma redução discreta das bandas relativas aos ligantes periféricos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$, em 296 e 502 nm. E, concomitantemente, ocorre uma pequeno incremento nas bandas em 358, 618 e 900 nm, que podem ser atribuídas ao cátion radical, correspondente à oxidação do íon cobalto (Co(II)/Co(III))[94-97]. Nesses potenciais aplicados, é possível

que haja uma onda de oxidação, justaposta ao que deveria ser um par de ondas reversíveis para oxidação dos íons rutênio.

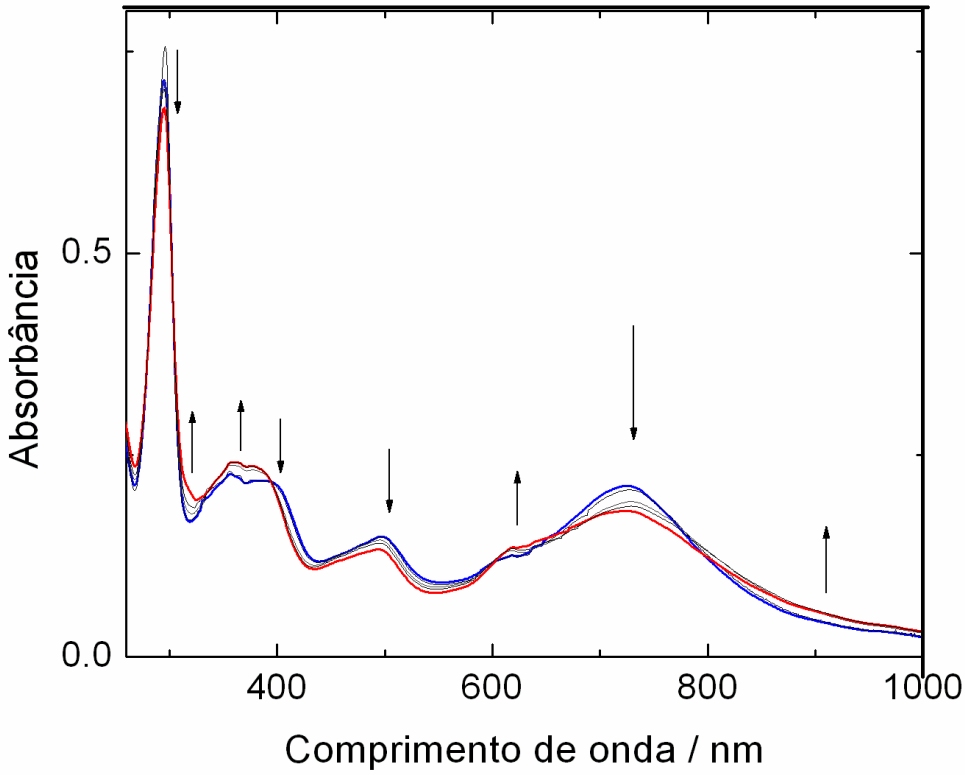


Figura 29. Espectroeletroquímica de uma solução 1,7 x 10^{-4} mol.dm^{-3} do complexo CoTRPz, em DMF, com $TEAClO_4$ 0,10 mol.dm^{-3}, de 0,5 a 1,0 V.

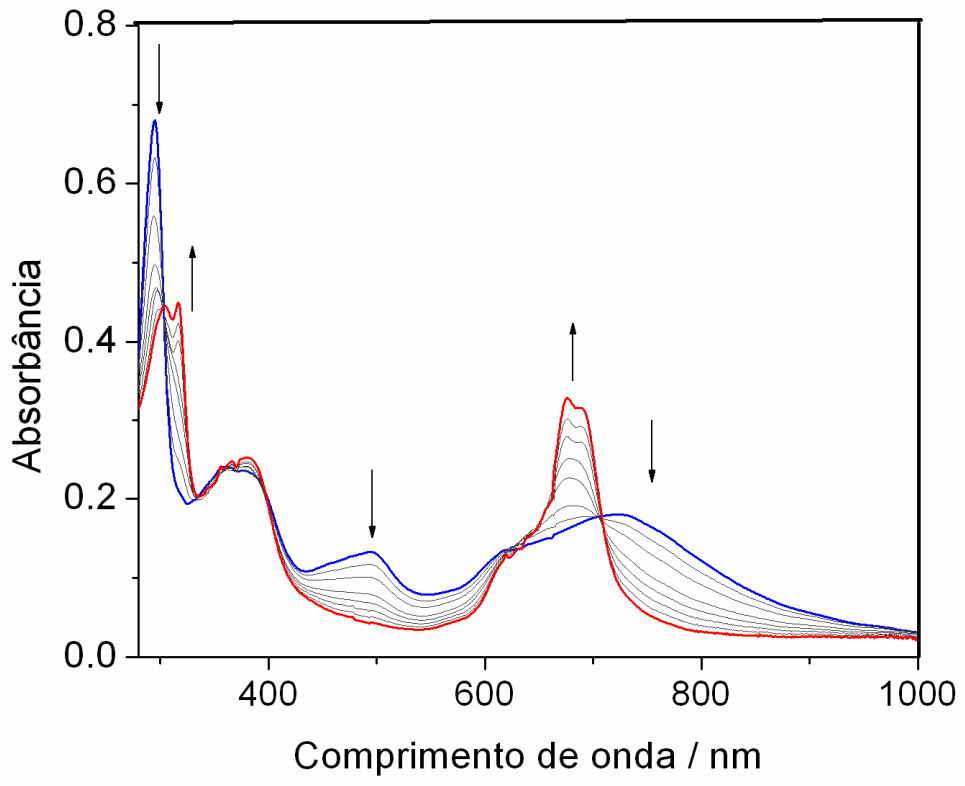


Figura 30. Espectroeletroquímica de uma solução 1,7 x 10^{-4} mol.dm^{-3} do complexo CoTRPz, em DMF, com $TEAClO_4$ 0,10 mol.dm^{-3}, de 1,0 a 1,5 V.

Ao prosseguir a variação dos potenciais, entre 1,0 e 1,5 V, conforme Figura 30, observou-se uma grande mudança na faixa de 1,0 a 1,1 V, onde ocorre a oxidação dos íons rutênios. Houve reduções nas intensidades das MLCTs em 455 e 498 nm, além da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das bipiridinas, em 300 nm. Porém, nesse potencial, observa-se, simultaneamente, uma diminuição da banda Q em 730 nm e a intensificação das bandas em 675 e 690 nm, indicando haver um forte acoplamento eletrônico entre a cobalto-porfirazina e os ligantes periféricos, uma vez que o deslocamento hipsocrômico é decorrente do aumento do caráter receptor do

complexo de rutênio coordenado, enquanto que a diminuição da largura de banda é característica de um processo de dissociação de dímeros ou agregados superiores, possibilitando a verificação de um equilíbrio envolvendo espécies associadas.

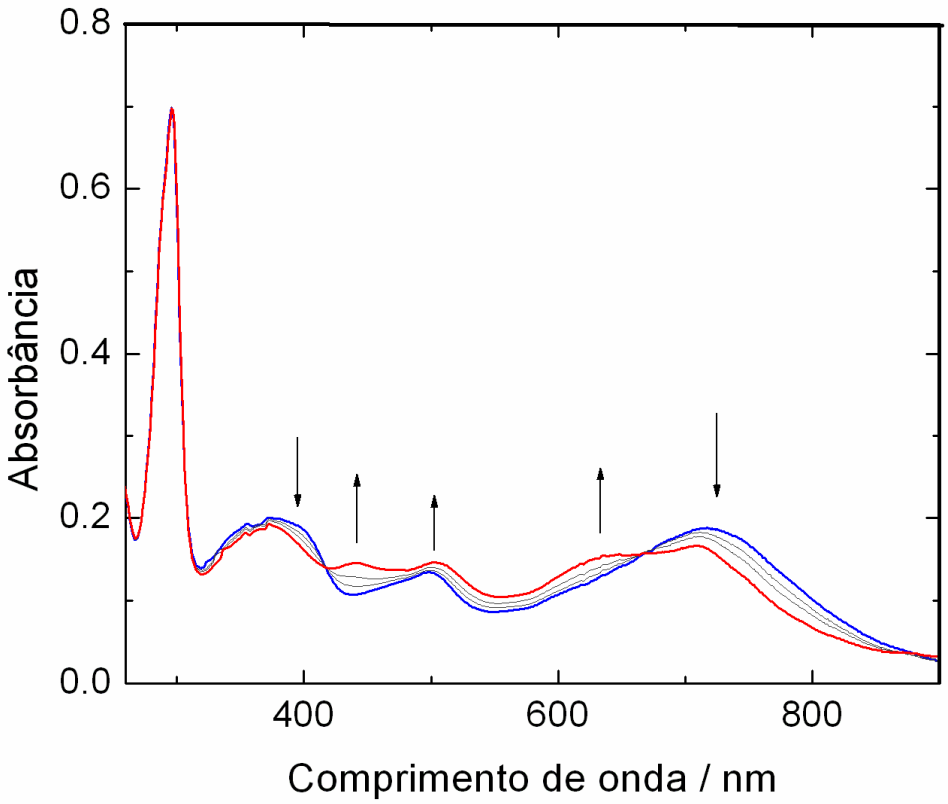


Figura 31. Espectroeletroquímica de uma solução 1,7 x 10^{-4} mol.dm^{-3} do complexo CoTRPz, em DMF, com $TEAClO_4$ 0,10 mol.dm^{-3}, de 0,5 a -0,3 V.

Foram observados três processos distintos de redução na faixa de potenciais de 0,5 a -1,4 V, que podem ser notados nas Figuras 31 a 34. Na primeira etapa (Figura 31), aplicando-se potenciais de 0,5 a -0,3 V, observou-se que a banda da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da bipiridina, em 300 nm, manteve-se inalterada, enquanto que as bandas características da porfirazina (399 e 724 nm) tornaram-se menos intensas.

Além disso, surgiram novas bandas, estas características do ânion radical, em 442 e 630 nm. Tais bandas referem-se, provavelmente, a uma MLCT do cobalto(I) para o anel da porfirazina, [Co(I) $d\pi \rightarrow p\pi^*$], e a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel.[95,96]

Quando o potencial foi alterado de -0,3 a -0,8 V, conforme a Figura 32, ocorreram a diminuição na intensidade das bandas surgidas anteriormente, e o crescimento de novas bandas em 506 e 869 nm, consistentes com a redução do sistema π da porfirazina e conseqüente formação do ânion radical.

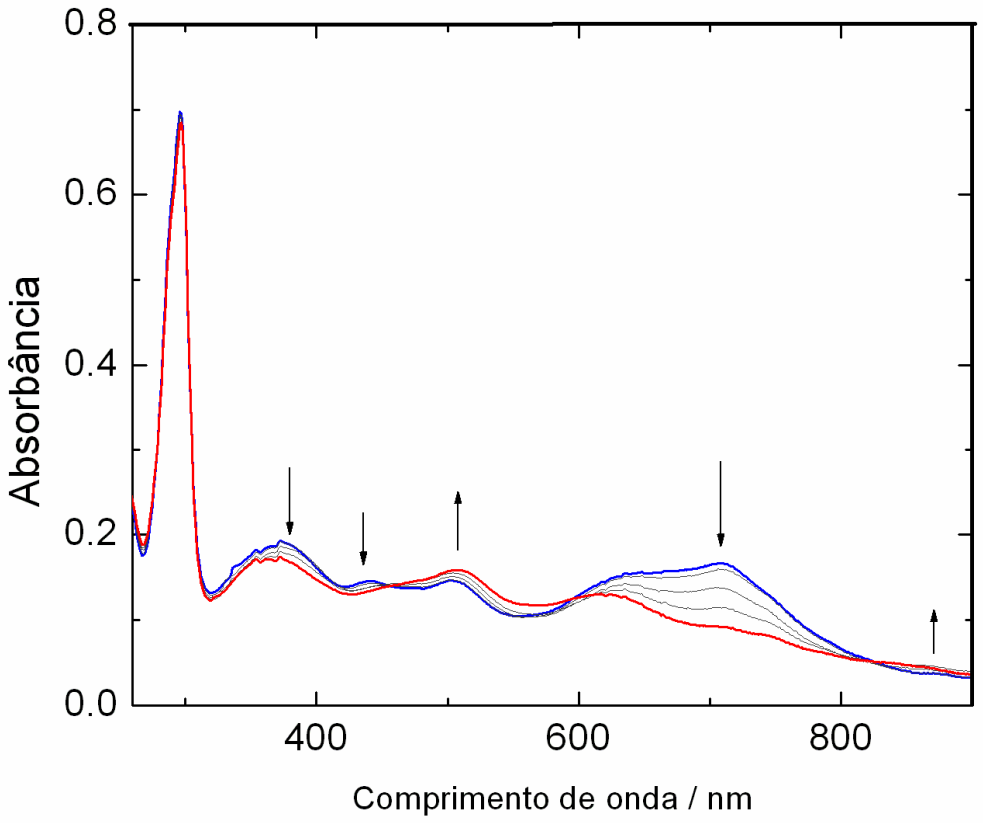


Figura 32. Espectroeletroquímica de uma solução 1,7 x 10^{-4} mol.dm^{-3} do complexo CoTRPz, em DMF, com $TEAClO_4$ 0,10 mol.dm^{-3}, de -0,3 a -0,8 V.

Finalmente, na terceira etapa, onde o potencial foi variado de -0,8 a -1,4 V, conforme a Figura 33, observou-se o decaimento da banda em 869 nm, dando origem a uma banda larga entre 500 e 600 nm, o que é um indício da formação do radical diânion na porfirazina.

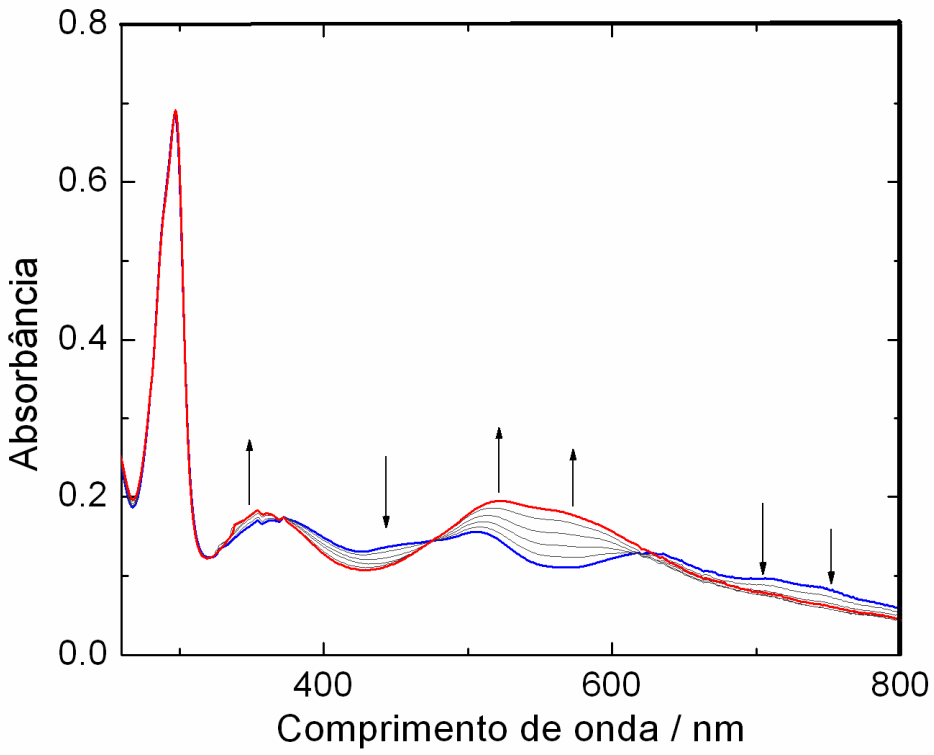


Figura 33. Espectroeletroquímica de uma solução 1,7 x 10^{-4} mol.dm^{-3} do complexo CoTRPz, em DMF, com $TEAClO_4$ 0,10 mol.dm^{-3}, de -0,8 a -1,4 V.

4.4 ELETRODOS MODIFICADOS COM PORFIRAZINAS SUPRAMOLECULARES

A denominação eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi inicialmente utilizada na eletroquímica por Murray e colaboradores, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, convenientemente imobilizadas na superfície desses dispositivos. O principal objetivo dessa modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução, como uma forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor, fornecendo, assim, o desenvolvimento de eletrodos para várias finalidades, desde a catálise de reações orgânicas até a transferência de elétrons em moléculas de interesse.[98-101]

Esta área de estudos é amplamente investigada no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do IQ/USP, e os estudos estão voltados principalmente para a obtenção de novas interfaces para uso em sensores químicos, eletroquímicos e fotoeletroquímicos[16,19,52,57,62,63,65,102-104], uma vez que as propriedades das supermoléculas desenvolvidas podem ser transportadas para a superfície dos eletrodos, por meio do recobrimento da mesma com filmes finos daqueles materiais. Assim, neste trabalho, investigamos as propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas de novos filmes supramoleculares obtidos por automontagem eletrostática camada por camada entre porfirazinas catiônicas e ftalocianinas aniônicas, bem como introduzimos um sistema inédito constituído por uma estrutura contendo fullereno incorporado nas camadas das supermoléculas, demonstrando sua elevada potencialidade para aplicações em dispositivos.

4.4.1 Filme contendo o par iônico CuTRPyPz/CuTSPc

Os materiais eletrostaticamente montados são muito mais estáveis sobre as superfícies, em comparação com os filmes obtidos pela simples deposição das porfirinas e porfirazinas, por não serem completamente insolúveis em meio aquoso. Assim, faremos o estudo dos eletrodos modificados com tais materiais, para investigar suas propriedades eletrocatalíticas de substratos estratégicos nas indústrias, como os íons nitrito, sulfito e o ácido ascórbico.

A metodologia empregada para a montagem dos eletrodos está esquematizada na Figura 34:

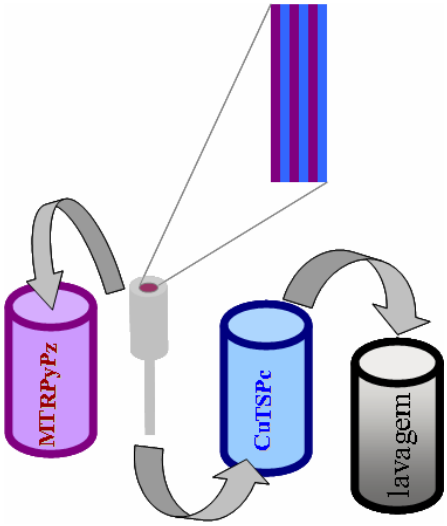


Figura 34. Montagem eletrostática dos filmes sobre superfícies eletródicas.

O eletrodo de carbono vítreo é imerso na solução do agente modificador, no caso, a CuTRPyPz (10^{-4} mol.dm^{-3}, em metanol) e, em seguida, na solução aquosa de CuTSPc (10^{-4} mol.dm^{-3}), para que depois seja lavada em água para remoção do

excesso. O procedimento deve se repetir até a formação de cinco bicamadas do material estabilizado.

Antes de apresentarmos os resultados eletroquímicos, é interessante observar a morfologia deste tipo de filme, por meio da microscopia de força atômica, operando no modo MAC. Podemos perceber, conforme a Figura 35, que os filmes finos apresentam dois tipos de estruturas: a maior parte do filme é composta por pequenos aglomerados que recobrem toda a superfície e, em menor proporção, ocorre a formação das “ilhas”, que apresentam-se como picos nas imagens. Atribui-se a formação destas ilhas ao empilhamento das supermoléculas. Tais constatações são de grande importância, uma vez que um bom filme sobre o eletrodo tem de cobri-lo em toda sua extensão, de forma homogênea, como de fato ocorre, na maior parte de sua extensão. A presença de estruturas colunares reforça o conceito de empilhamento mediante interações π cofaciais das porfirazinas, o que justifica a sua propriedade de ser um bom condutor, em potenciais próximos de sua espécie eletroativa.

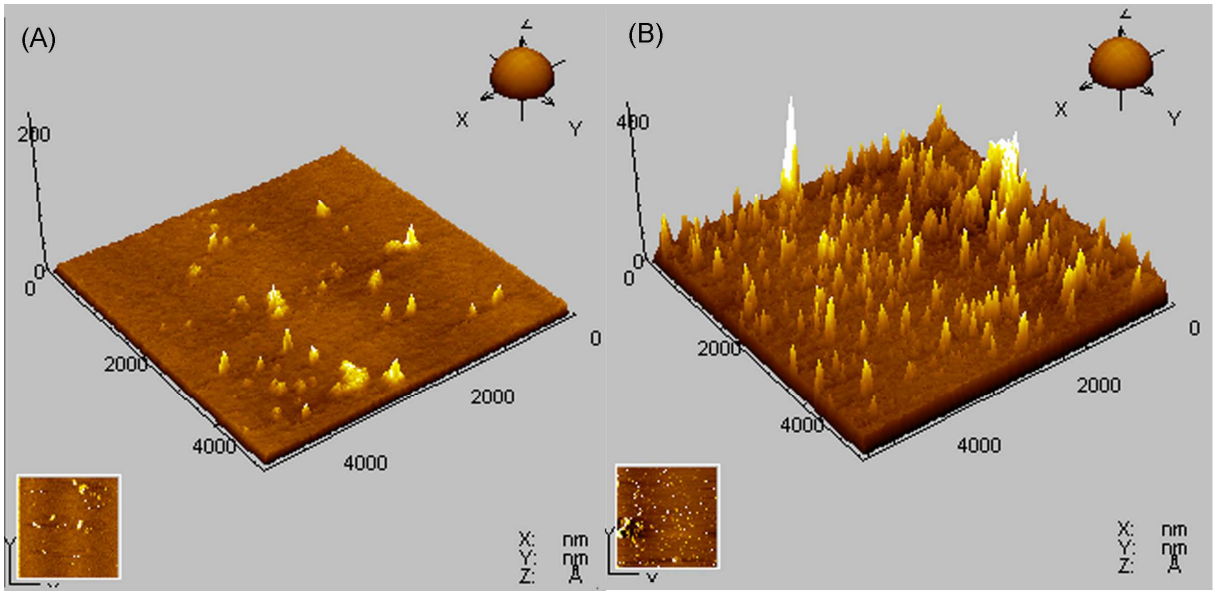


Figura 35. Imagens AFM dos filmes constituídos, sobre mica, por uma camada de CuTRPyPz (A) e pelo par CuTRPyPz/CuTSPc (B).

Os estudos eletroquímicos por meio de voltametria cíclica foram obtidos em solução aquosa sob atmosfera de nitrogênio. Os experimentos foram realizados em tampão fosfato 25 mM de pH 6,8 e eletrólito KNO_3 0,50 mol.dm^{-3}.

Voltamogramas cíclicos típicos de eletrodos de carbono vítreo (ECV) modificados com filmes eletrostaticamente montados camada por camada formando CuTRPz/CuTSPc, são mostrados na Figura 36.

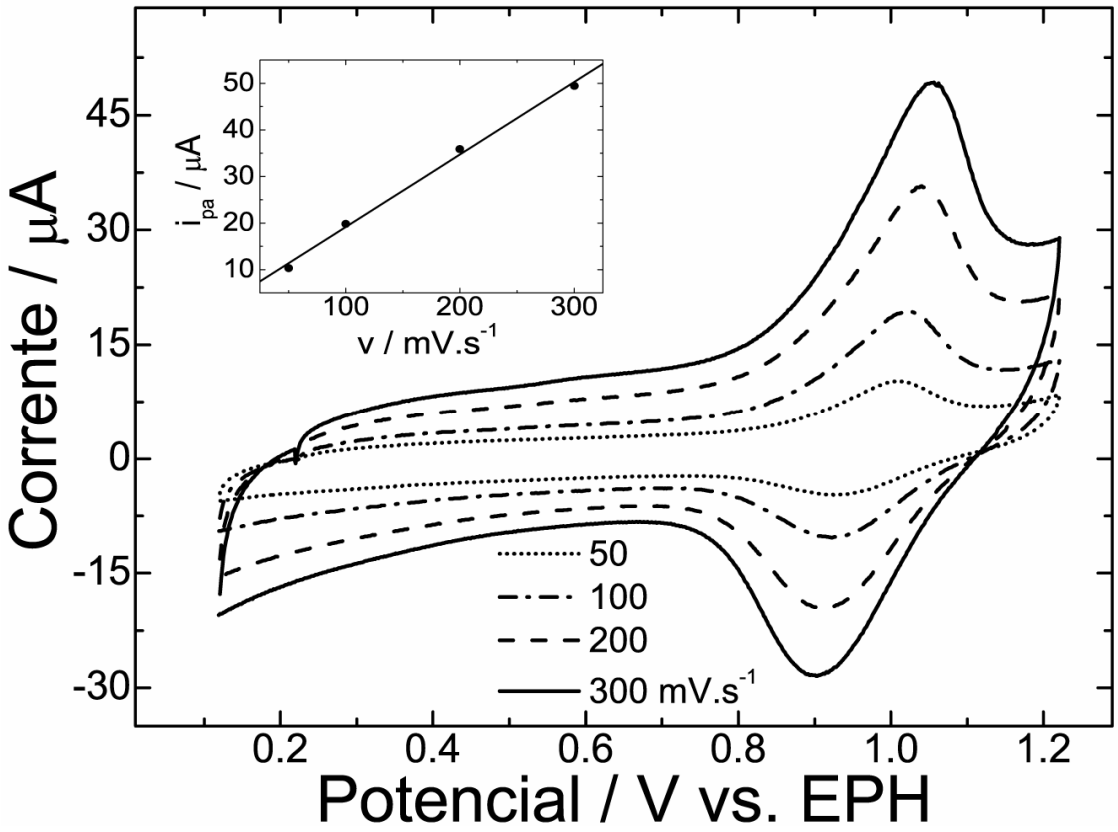


Figura 36. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CuTRPyPz/CuTSPc Γ = 1,1 nmol.cm^{-2} a diferentes velocidades de varredura, tampão fosfato 25 mmol.dm^{-3}, pH 6,8 e KNO_3 0,5 mol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico anódico *vs*. velocidade de varredura.

Observa-se um par de ondas reversível em $E_{1/2}$ = 0,96 V, atribuído à oxidação dos complexos periféricos $[Ru^{II}(bipy)Cl]^{+}$ para $[Ru^{III}(bipy)Cl]^{2+}$, similarmente ao processo em solução que ocorre em $E_{1/2}$ = 0,94 V. O perfil das ondas é do tipo sino, onde a intensidade de corrente de pico é linearmente dependente da velocidade de varredura (em detalhe na Figura 36), indicando que o material está adsorvido na superfície do eletrodo e responde rapidamente ao potencial aplicado. Nota-se também que as ondas são relativamente estreitas apresentando largura à meia altura igual a 130 mV, sugerindo que os sítios eletroquimicamente ativos devem ser

mais ou menos equivalentes. As características acima enumeradas sugerem que as velocidades de transferência de elétrons e de difusão de íons nos filmes são relativamente rápidas, como em filmes de complexos de rutênio bipiridina poliméricos ou como nos filmes de porfirinas supramoleculares. Ainda, esses nanomateriais formados são bastante estáveis e homogêneos sobre as mais variadas superfícies, como ITO e Pt.

A fim de obter maior suporte na caracterização eletroquímica, foi efetuado um experimento de espectroeletroquímica UV-Vis por reflectância, de um filme CuTRPyPz/CuTSPc sobre ECV. Na Figura 37 são mostradas as variações espectrais na faixa entre 0,82 V e 1,12 V.

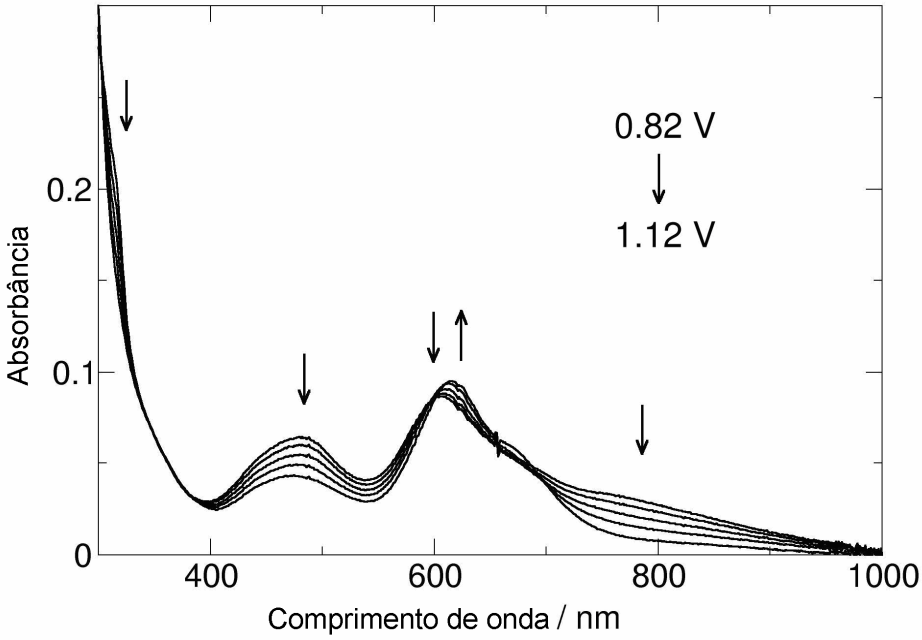


Figura 37. Espectroeletroquímica de um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de CuTRPyPz / CuTSPc na faixa de potencial indicada na figura. $NaNO_3$ 0,5 mol.dm^{-3}, pH = 4,5.

Observou-se sucessivas reduções nas intensidades de absorção das bandas em 320 nm, atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da bipiridina, e entre 460 e 495 nm, atribuída às MLCTs de Ru^{II} para piridina da porfirazina e para bipiridinas dos complexos de rutênio. Além disso, também é observado mudança no perfil da bandas Q, na região de 550 a 900 nm, bastante similar ao observado no experimento de espectroeletroquímica em solução. Os resultados indicam que, nessa faixa de potencial, apenas os sítios de rutênio bipiridina são eletroativos, diferenciando do caso dos filmes de porfirazina base livre que também se observou a oxidação do anel porfirazínico.[59]

As respostas voltamétricas dos ECV não-modificados são irreprodutíveis na presença dos substratos nitrito e sulfito. As ondas geralmente são bastante alargadas e conseqüentemente as correntes são baixas e os picos deslocados para potenciais mais positivos, devido à lenta transferência heterogênea de elétrons na interface eletrodo/solução.[105,106] Este comportamento contrasta com o encontrado quando se utilizam os eletrodos modificados com os esses filmes supramoleculares nanoestruturados, como mostrado na Figura 38.

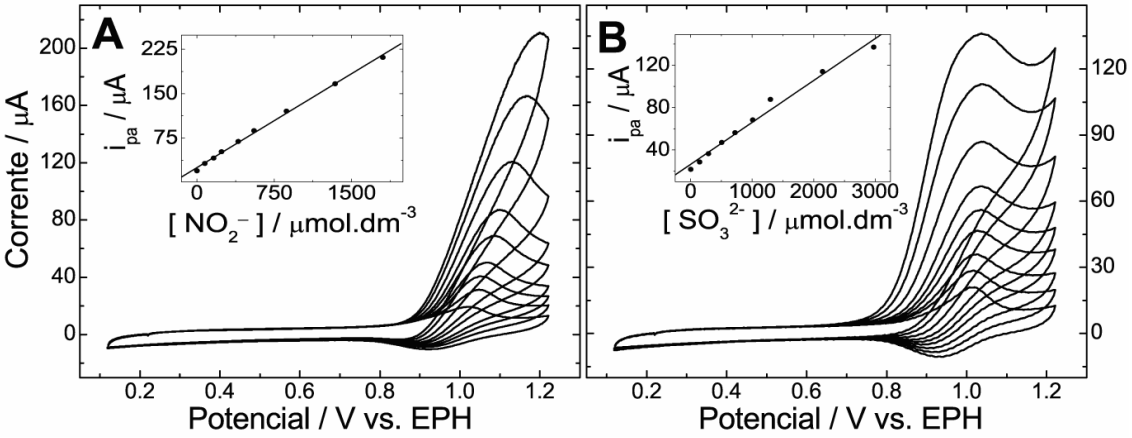


Figura 38. VCs de ECV modificados com filmes de CuTRPyPz/CuTSPc, Γ = 1,1 nmol.cm^{-2}, na presença de diferentes concentrações de (A) nitrito e (B) sulfito, tampão fosfato 25 mmol.dm^{-3}, pH 6,8 e KNO_3 0,5 mmol.dm^{-3}, na faixa de 0,05 a 3 mmol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico catalítico *vs*. [substrato].

Os voltamogramas cíclicos de ECV modificados com CuTRPyPz/CuTSPc, à medida que alíquotas de uma solução estoque de nitrito foram adicionadas, num tampão fosfato pH 6,8, são mostradas na Figura 38A.

Percebe-se um aumento da intensidade da corrente anódica a partir de 0,86 V, início do processo de oxidação dos complexos de rutênio periféricos. Esse aumento atinge um máximo de corrente em torno de 1,1 V, cujo pico de corrente é linearmente dependente da concentração de nitrito. Essas características indicam um processo de transferência eletrônica rápida mediada pelo par redox Ru(II/III). Isso faz com que a resposta do nitrito seja dramaticamente intensificada nessa região, como pode ser observado comparando-se a resposta na presença do eletrodo limpo. Comportamento similar foi observado no caso da adição de sulfito (Figura 38B) ao invés de nitrito, onde a resposta eletrocatalítica foi deslocada para potenciais menos positivos (~0,85 V) e se tornou mais estreita e intensa. Nesse

caso, o início do aumento de corrente eletrocatalítica se dá em 0,74 V com um máximo em 1,05 V, novamente indicando um processo de transferência de carga heterogêneo rápido mediado pelo mesmo par redox.

Em ambas as reações de oxidação eletrocatalíticas, nitrato e sulfato são os respectivos produtos formados, além da liberação de H^+. Outros estudos sistemáticos foram realizados variando-se o pH do meio, de modo a se verificar algum deslocamento anódico do potencial redox em função do pH. Em sentido negativo, nenhum processo eletrocatalítico de redução foi encontrado nessas condições. Esse fato é explicado devido à necessidade de vários prótons nos reações de redução desses substratos, além da formação de espécies com caráter nucleofílico como M(I)porfirazina, onde M = metal central do anel porfirazínico.

Finalmente, a propriedade condutora do filme foi avaliada mediante a técnica de impedância eletroquímica. Os diagramas de Nyquist dos dados foram coletados em 0,72 V e em 0,97 V para $\Gamma = 1.86 \times 10^{-10}$ mol.cm^{-2} e são apresentados na Figura 39.

Em 0,72 V, não há processo redox, de tal modo que o filme deva se comportar como um isolante. Neste caso, o início do semi-círculo pode ser observado em regiões de alta-freqüência, seguido por uma rápida passagem por uma região controlada por difusão, e, finalmente, termina em uma região de saturação, em baixas freqüências (em detalhe, na Figura 36). Este tipo de resposta pode ser analisado através de um simples circuito RC de Randles, a partir do qual pode ser encontrado o valor da resistência de transferência de carga, $R_{CT} = 60\Omega$. O perfil espectral é similar ao obtido para o análogo base-livre porfirazina tetrarrutenada.[59]

Por outro lado, o diagrama de Nyquist obtido para 0,97 V, ou seja, no potencial redox de Ru(III/II), o perfil foi completamente diferente, quando comparado com o derivado base-livre, em que notou-se um componente indutivo, indicando uma via de condução eletrônica axial, ao longo da estrutura colunar das porfirazinas. No caso do derivado de cobre(II), não foi observado qualquer semi-círculo associado com um processo de condução eletrônica ativado, nem qualquer região de controle difusional de Warburg, mas apenas uma linha de saturação, indicada por uma curva praticamente perpendicular ao eixo real da impedância, Z_{Re}. Isto indica que, nesse potencial, a interface eletrodo/filme/solução, comporta-se como um condutor eletrônico metálico. Desta forma, o salto de elétrons entre os centros de rutênio devem ser bastante rápidos, em potenciais aplicados próximos do $E_{1/2}$ do par redox Ru(III/II).

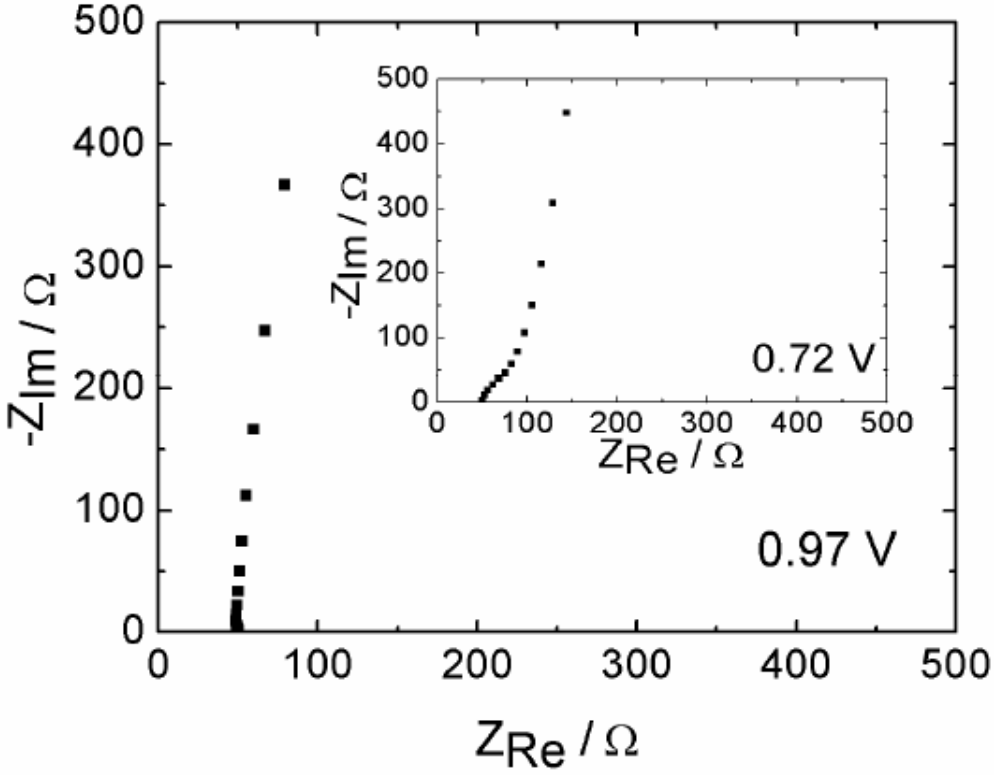


Figura 39. Diagramas de Nyquist para os dados de impedância eletroquímica obtidos para um eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme $[CuTRPyPz]^{4+}/[CuTSPc]^{4-}$ ($\Gamma = 1.86 \times 10^{-10}$ mol.cm^{-2}), em solução aquosa 0,5 mol.dm^{-3} de $NaNO_3$, pH 4.5, variando-se as freqüências de 1 Hz a 100 kHz, a 0.97 V e 0.72 V (em detalhe).

4.4.2 Filme contendo o par iônico CoTRPyPz/CuTSPc

Os filmes foram preparados conforme a metodologia descrita para o filme de CuTRPyPz/CuTSPc. Cinco bicamadas, cada qual constituída pelo par iônico CoTRPyPz/CuTSPc, foram depositadas sobre a superfície do ECV.

Os filmes demonstraram ser estáveis e homogêneos, apresentando um par redox reversível em $E_{1/2}$ = 0,98 V, atribuído ao processo de oxidação dos íons Ru(II), cuja corrente de pico varia linearmente em função da velocidade de varredura, conforme podemos notar na Figura 40, sugerindo que o filme esteja fortemente adsorvido e que responda rapidamente ao potencial aplicado. Verifica-se, ainda, um processo quase-reversível com E_{pa} em torno de 0,70 V, atribuído à oxidação do Co(II), conforme voltametria em solução discutida anteriormente.

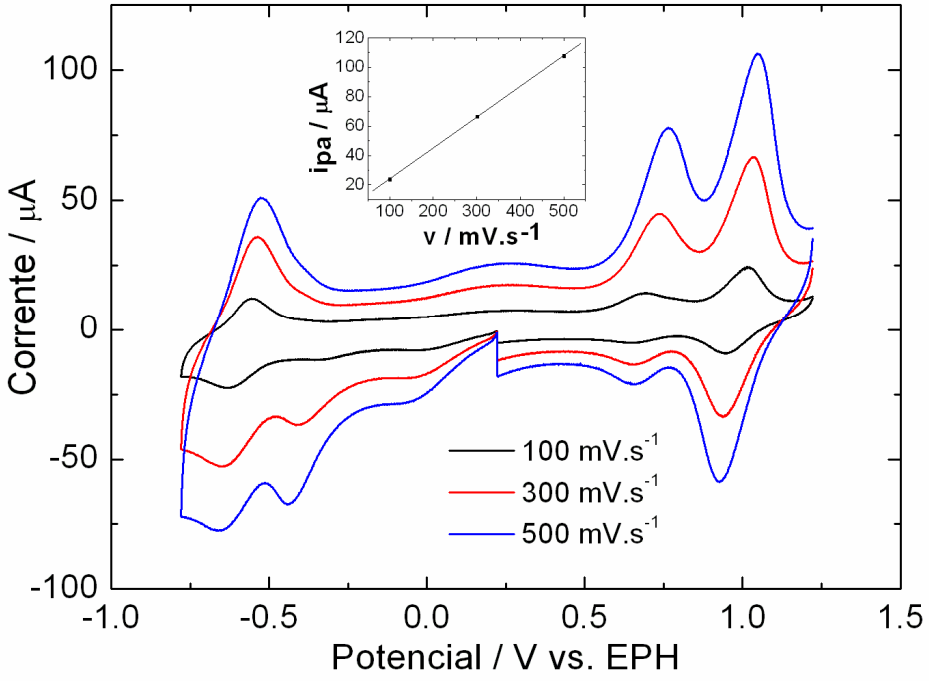


Figura 40. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CoTRPyPz/CuTSPc a diferentes velocidades de varredura. Tampão acetato pH 6,8 e LiTFMS 0,1 mol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico anódico *vs*. velocidade de varredura.

Conforme a Figura 41, à medida que alíquotas de uma solução estoque de nitrito foram adicionadas, num tampão acetato pH 6,8, notou-se um aumento da

intensidade da corrente anódica a partir de 0,86 V, início do processo de oxidação dos complexos de rutênio periféricos. Esse aumento atinge um máximo de corrente em torno de 1,0 V, cujo pico de corrente é linearmente dependente da concentração de nitrito. Essas características indicam um processo de transferência eletrônica rápida, assim como no caso do filme de CuTRPyPz/CuTSPc, mediada pelo par redox Ru(II/III). Isso faz com que a resposta do nitrito seja dramaticamente intensificada nessa região, quando comparada à resposta na presença do eletrodo limpo.

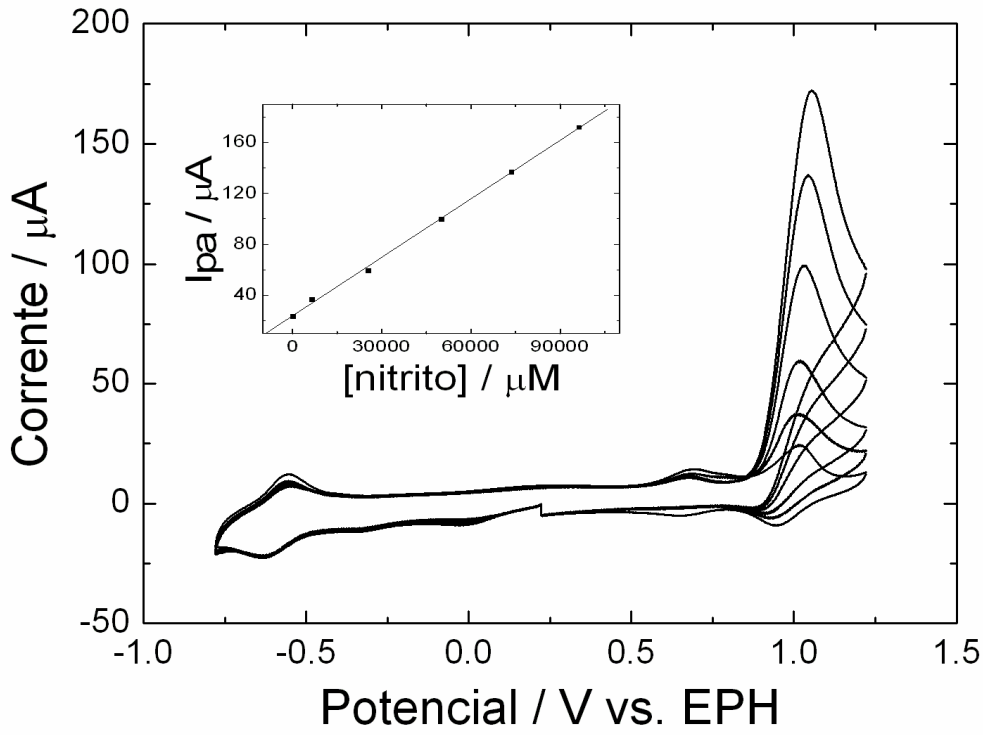


Figura 41. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CoTRPyPz/CuTSPc, na presença de diferentes concentrações de nitrito, na faixa de 0 a 100 mmol.dm^{-3}. Tampão acetato pH 6,8 e LiTFMS 0,1 mmol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico catalítico *vs*. [nitrito].

Comportamento similar foi observado no caso da adição de sulfito, conforme Figura 42, ao invés de nitrito. Nessas reações de oxidação eletrocatalítica, nitrato e sulfato são os respectivos produtos formados, além da liberação de H^+.[107]

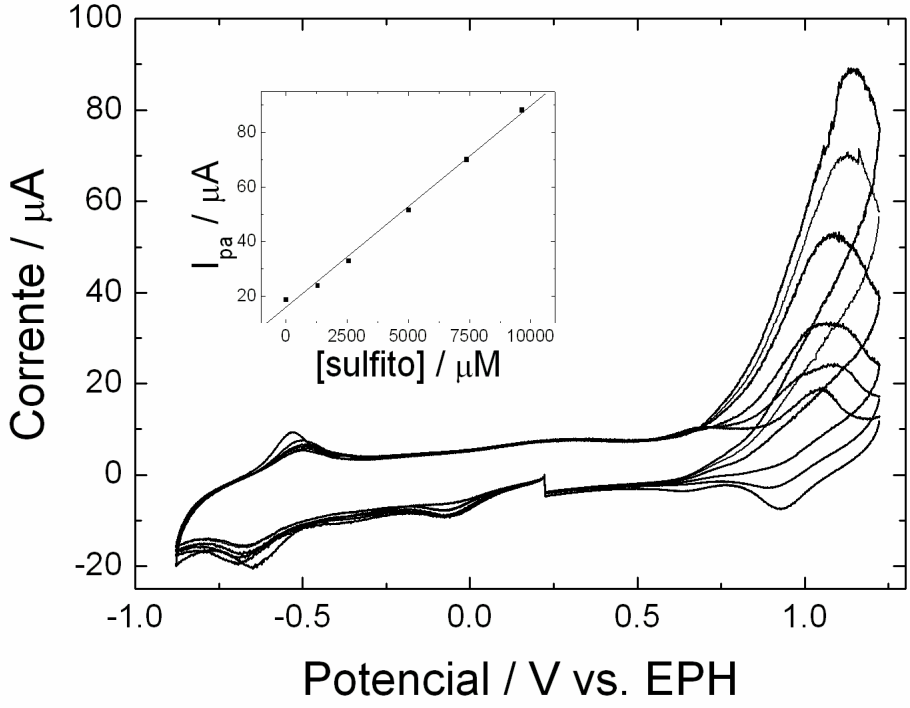


Figura 42. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CoTRPyPz/CuTSPc, na presença de diferentes concentrações de sulfito, na faixa de 0 a 10 mmol.dm^{-3}. Tampão acetato pH 6,8 e LiTFMS 0,1 mol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico catalítico *vs*. [sulfito].

Por outro lado, na região de potenciais negativos, não houve qualquer resposta eletrocatalítica significativa para estes analitos, em pH 6,8. Contudo, em pH 4,7, foi observada, além da intensificação dos picos de oxidação, o surgimento de ondas eletrocatalíticas intensas para o sulfito, conforme a Figura 43, abaixo de -0,3 V. Pouca intensificação de corrente ocorreu, em potenciais negativos, com a adição de nitrito (Figura 44), indicando uma especificidade do material para detecção de sulfito

em solução. O comportamento difere do descrito para os eletrodos modificados com as espécies análogas de cobalto-porfirinas, onde as atividades eletrocatalíticas são mais seletivas para o nitrito, em pH 4,7, e para o sulfito, em pH 6,8.[108] Além disso, verificou-se que houve um grande deslocamento positivo do potencial eletrocatalítico de redução do sulfito, de cerca de 0,3 V, quando comparado com o filme de porfirinas onde, na atividade redutiva, a resposta eletrocatalítica é comparativamente bem maior para o nitrito que para o sulfito.[54,55,108]

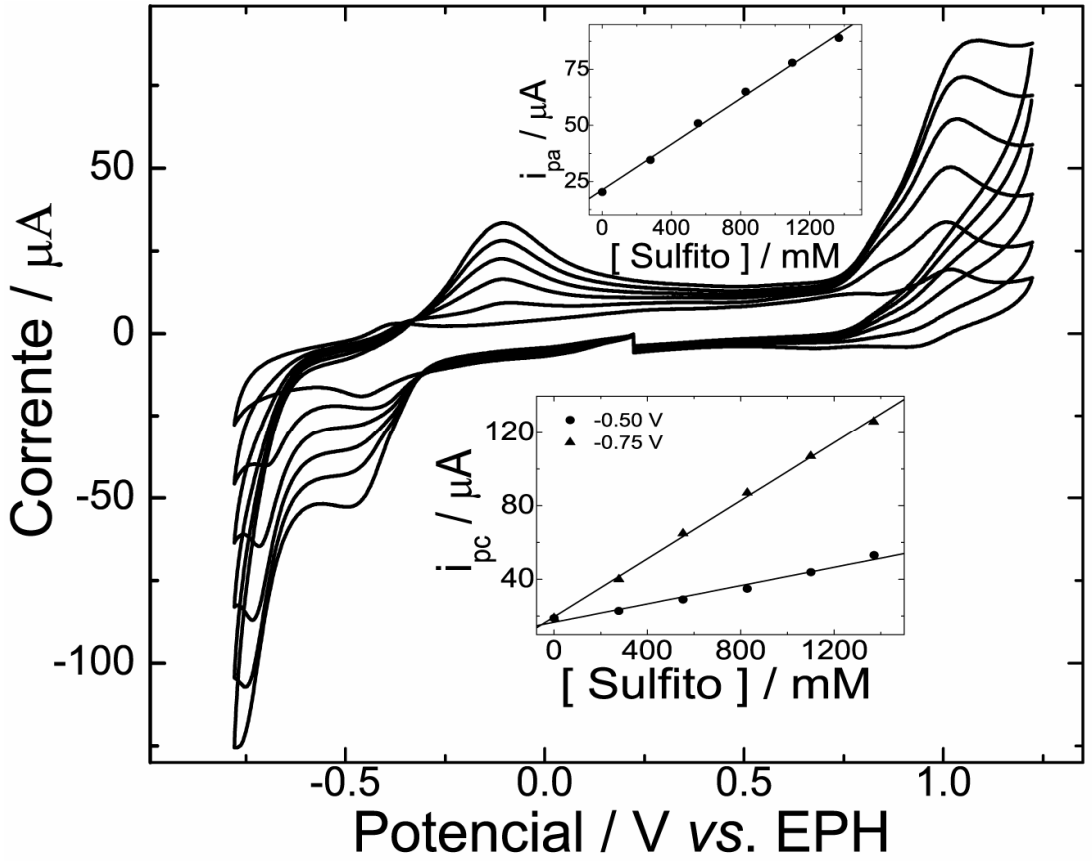


Figura 43. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CoTRPyPz/CuTSPc, na presença de diferentes concentrações de sulfito, na faixa de 0 a 1,3 mmol.dm^{-3}. Tampão acetato, pH 4,7 e LiTFMS 0,1 mmol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico catalítico *vs*. [sulfito].

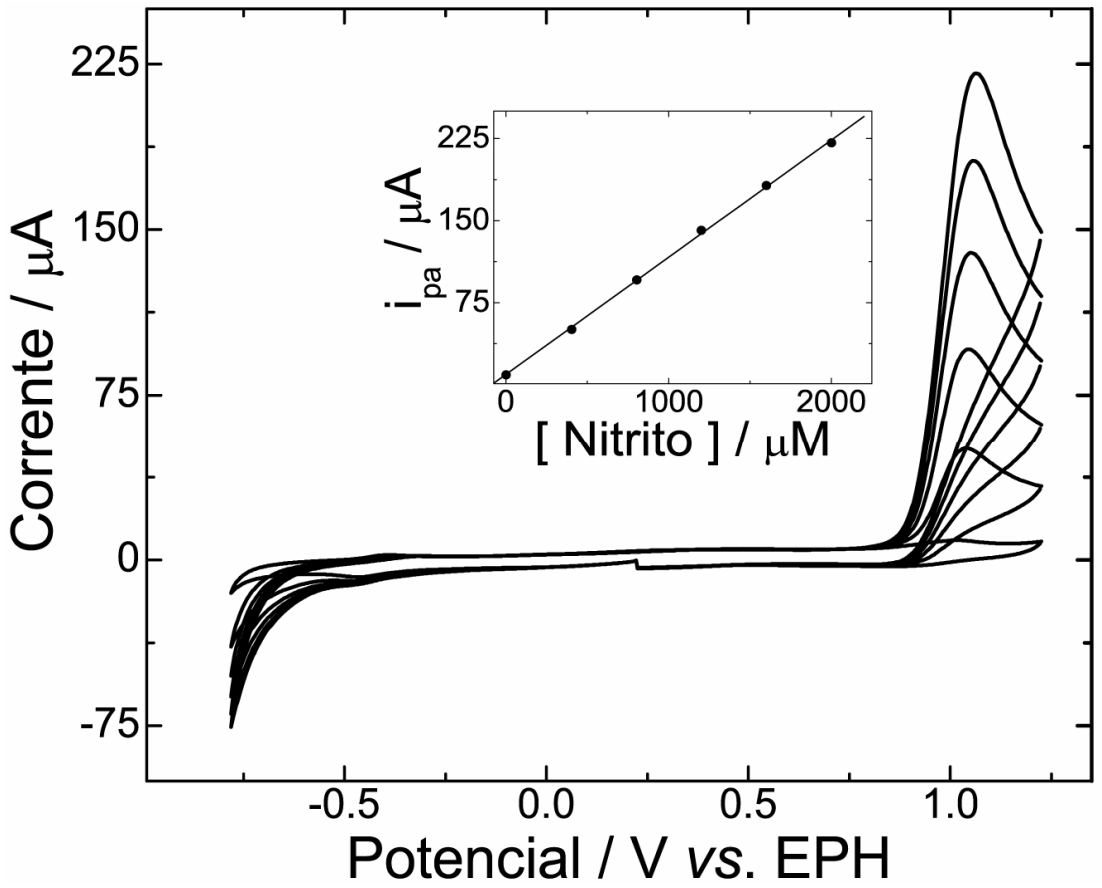


Figura 44. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CoTRPyPz/CuTSPc, na presença de diferentes concentrações de nitrito, na faixa de 0 a 2 mmol.dm^{-3}. Tampão acetato, pH 4,7 e LiTFMS 0,1 mmol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico catalítico *vs*. [nitrito].

O mesmo filme estudado foi submetido à detecção de ácido ascórbico, outro analito de grande interesse industrial. Ao se adicionar alíquotas de ácido ascórbico, em tampão fosfato pH 6,8 e 0,1 M de eletrólito KNO_3, observou-se um aumento de corrente a partir de 0,20 V atingindo o máximo em 0,55 V, conforme a Figura 45. O processo, de acordo com as atribuições voltamétricas da CoTRPyPz em solução, deve ser mediado pelo metal central.

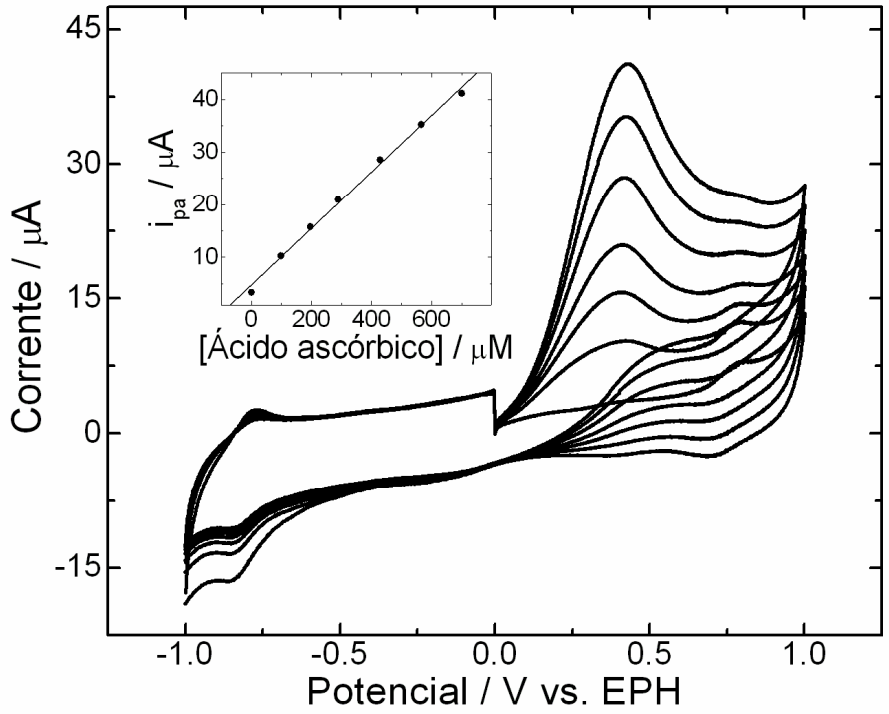


Figura 45. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CoTRPyPz/CuTSPc, na presença de diferentes concentrações de ácido ascórbico, na faixa de 0 a 800 µmol.dm^{-3}. Tampão fosfato, pH 6,8 e KNO_3 0,1 mmol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico catalítico *vs*. [Ác. ascórbico].

Visando aproveitar o sistema para detecção simultânea de analitos, foram realizadas adições sucessivas de sulfito e ácido ascórbico. Nos voltamogramas obtidos, observa-se que existem dois máximos, o primeiro em 0,57 V e o segundo em 0,99 V, sendo respectivamente atribuídos aos processos eletrocatalíticos do AA e sulfito. Também se observa que as intensidades de corrente de pico variam linearmente em função da concentração (em detalhe na Figura 46). Além disso, a

corrente gerada pela oxidação do sulfito não interfere naquela do AA, demonstrando que esses filmes supramoleculares formam excelentes interfaces para análise simultânea de espécies antioxidantes.

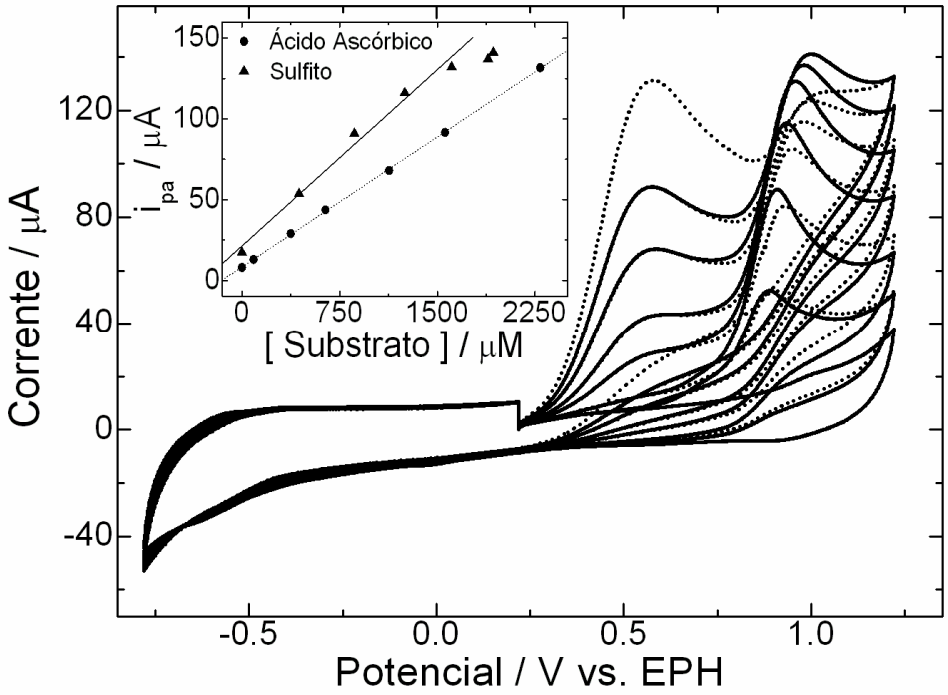


Figura 46. Voltamogramas cíclicos de ECV modificados com filmes de CoTRPyPz/CuTSPc, na presença de diferentes concentrações de sulfito e ácido ascórbico, na faixa de 0 a 2500 μmol.dm^{-3}. Tampão fosfato, pH 6,8 e KNO_3 0,1 mmol.dm^{-3}. Em detalhe: corrente de pico catalítico *vs*. [sulfito ou ácido ascórbico].

4.4.3 Filme de CoTRPyPz/Fullereno

Um novo sistema supramolecular, um filme constituído por porfirazinas e fullerenos, foi desenvolvido, visando verificar suas possíveis aplicações em sensoriamento químico.

Para visualizar uma possível estrutura constituída pelas duas espécies, realizou-se uma simulação de mecânica molecular, através do software Hyperchem versão 7.1, utilizando o método MM^+, com critério de convergência de 10^{-4} kcal.$Å^{-1}$.mol^{-1} em um algoritmo de gradiente conjugado. Podemos verificar, por meio da Figura 47, que as estruturas das porfirazinas supramoleculares e das moléculas de C_{60} parecem encaixar-se de tal forma a permitir um considerável grau de recobrimento de seus orbitais, permitindo, assim, a existência de uma via de condução eletrônica nos filmes obtidos por intercalação dessas espécies.

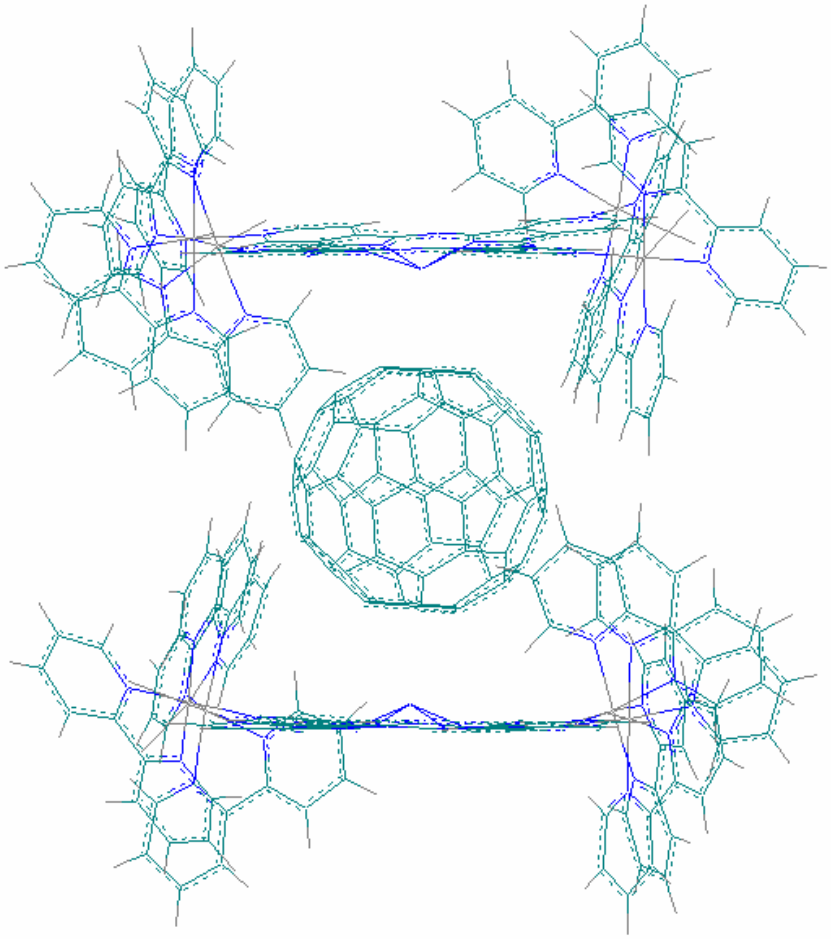


Figura 47. Estrutura proposta para o arranjo supramolecular de CoTRPyPz/C_{60}, obtida por modelagem molecular.

Inicialmente, procurou-se extrair informações sobre as possíveis interações eletrônicas entre as moléculas, através dos estudos em solução, via espectroscopia UV-Vis. Essa metodologia foi dificultada pela baixa solubilidade do fullereno em solventes orgânicos polares, comumente utilizados para dissolver a supermolécula rutenada, como DMF, acetonitrila, trifluoroetanol, entre outros.

Em contrapartida, em meio onde o fullereno consegue se dissolver, a supermolécula sofre precipitação, impossibilitando os ensaios. Ao se misturar uma

solução de fullereno 10^{-4} mol.dm^{-3}, em tolueno, com uma solução equimolar de CoTRPyPz em acetonitrila, ocorre a precipitação do C_{60}, enquanto que a supermolécula permanece em solução, indicando portanto uma interação química relativamente fraca ou insuficiente para deslocar os equilíbrios de solubilidade. Assim, o compósito foi gerado a partir de deposição (drop casting) controlada das espécies, gerando filmes que foram monitorados por meio de espectroscopia eletrônica por reflectância e espectroscopia Raman ressonante.

As medidas de espectroscopia eletrônica de reflectância do filme, com os primeiros acompanhamentos camada por camada estão ilustradas na Fig. 48.

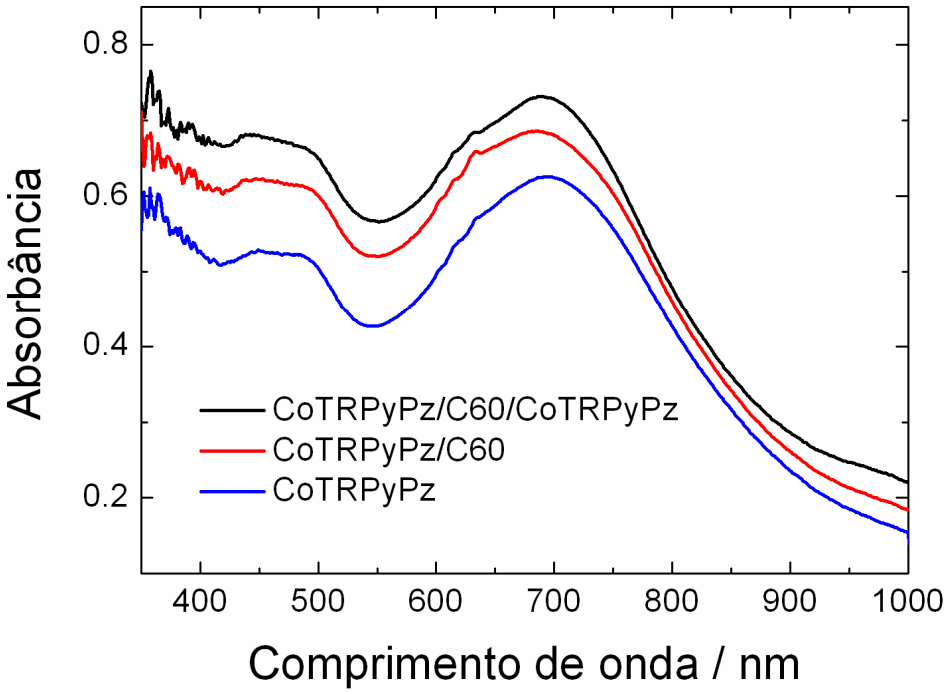


Figura 48. Espectro eletrônico por reflectância para o filme contendo CoTRPyPz e fullereno, sobre superfície de alumínio

Como pode ser visto na Figura 48, na primeira camada depositada de CoTRPyPz, a banda Q apresentava um máximo de absorção em 692 nm. Embora pareça pouco perceptível, após a adição de fullereno, este pico sofreu um pequeno deslocamento hipsocrômico para 685 nm, com uma intensificação geral da absorção na faixa de 350-600 nm onde o C_{60} absorve (vide Figura 9). Após uma nova adição de CoTRPyPz, houve um discreto deslocamento batocrômico para 688 nm intensificando um pequeno ombro por volta de 1000 nm.

Existem relatos na literatura de que o acoplamento eletrônico π entre as faces planas de porfirinas e ftalocianinas e as faces curvas do fullereno, podem dar origem a deslocamentos das bandas Soret e Q, bem como ao surgimento de bandas de transferência de carga entre as espécies associadas.[109-114] Os resultados obtidos forneceram indícios de que isso possa estar ocorrendo na CoTRPyPz/C_{60}.

Os espectros Raman dos filmes de CoTRPyP estão mostrados na Figura 49.

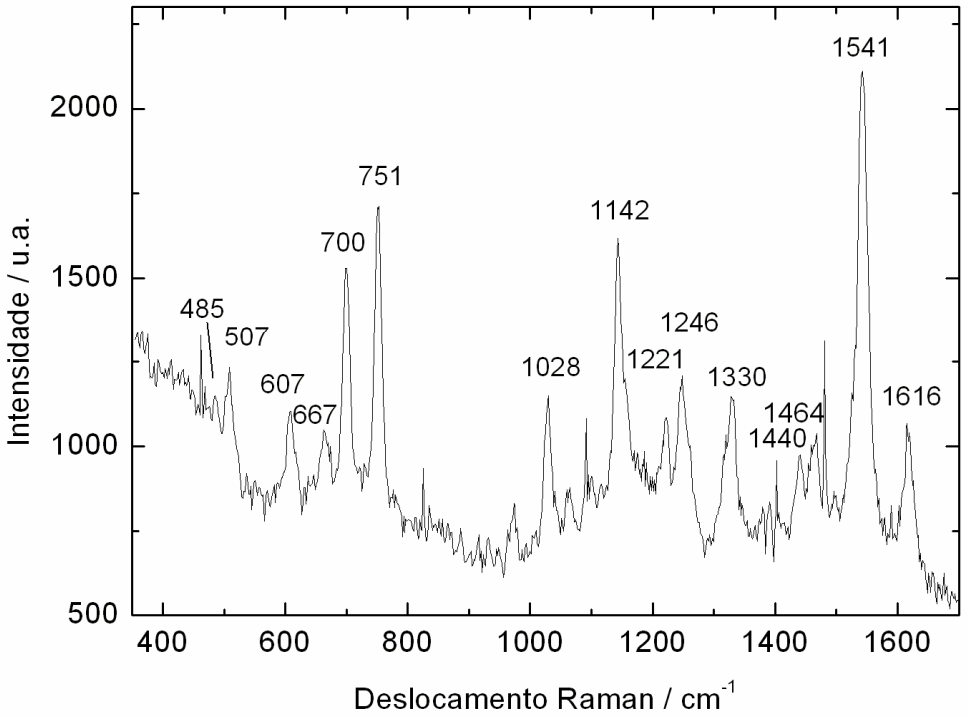


Figura 49. Espectro Raman ressonante de uma camada de CoTRPyPz. λ_{exc} = 785 nm depositada sobre superfície de alumínio,

Nessa figura podemos observar os picos vibracionais característicos das ftalocianinas e do complexo polipiridínico de rutênio, superpostos. As atribuições foram realizadas tomando-se como base os trabalhos desenvolvidos para as ftalocianinas metaladas. [39,115,116]

São, no total, 55 modos vibracionais de simetrias A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} e A_{2g} para as ftalocianinas metaladas. Alguns desses modos são intensificados devido à elevada simetria do macrociclo, especialmente os modos A_{1g}, B_{1g} e B_{2g}, identificados no espectro nos picos em 485 cm^{-1}, 700 cm^{-1}, 751 cm^{-1}, 1141 cm^{-1}, 1541 cm^{-1} e em 1616 cm^{-1}, entre outros. Particularmente, os modos vibracionais de simetria A_{1g} são

intensificados, em baixas freqüências, devido ao efeito de distorção de Jahn-Teller, induzido por excitação nas proximidades da banda Q da porfirazina. Neste caso, o sinal em 700 cm^{-1} é característico deste efeito. Por sua vez, o modo vibracional em 1541 cm^{-1}, de origem no grupo piridina, de simetria A_{1g}, é intenso por causa de seu acoplamento com estados vibrônicos de maior energia.

Alguns dos modos vibracionais apresentados no espectro são característicos do complexo periférico de rutênio. Por exemplo, em 1321 cm^{-1} e 669 cm^{-1}, temos os modos vibracionais da bipiridina e das ligações Ru-piridina.[117]

Na Figura 50 pode ser visto o espectro Raman do filme de fullereno, depositado a partir de 20 µL de uma solução 4. 10^{-4} $mol.dm^{-3}$ de C_{60} em tolueno, sobre uma área de 7 mm^2 de um substrato de alumínio.

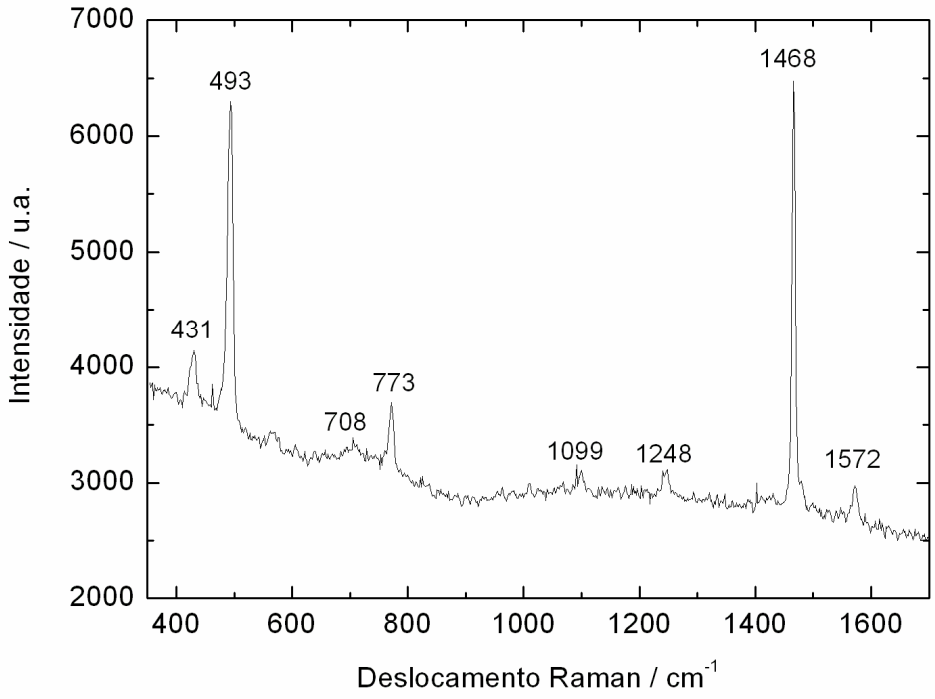


Figura 50. Espectro Raman ressonante de uma camada de C_{60}, sobre superfície de alumínio. λ_{exc} = 785 nm.

Tendo como base os picos dos modos vibracionais obtidos para o filme de fullereno, conforme a Figura 50, é possível verificar sua presença nos filmes de CoTRPyPz/C_{60} formados com as porfirazinas tetrarrutenadas. Primeiramente, depositou-se uma camada CoTRPyPz, a partir de 20 µL de uma solução 10^{-4} mol.dm^{-3} em acetonitrila. Após a secagem, foi depositada a camada de fullereno a partir de 20 µL de uma solução 4. 10^{-4} mol.dm^{-3} de C_{60} em tolueno, sobre a camada anterior. O espectro Raman desse filme pode ser visto na Figura 51.

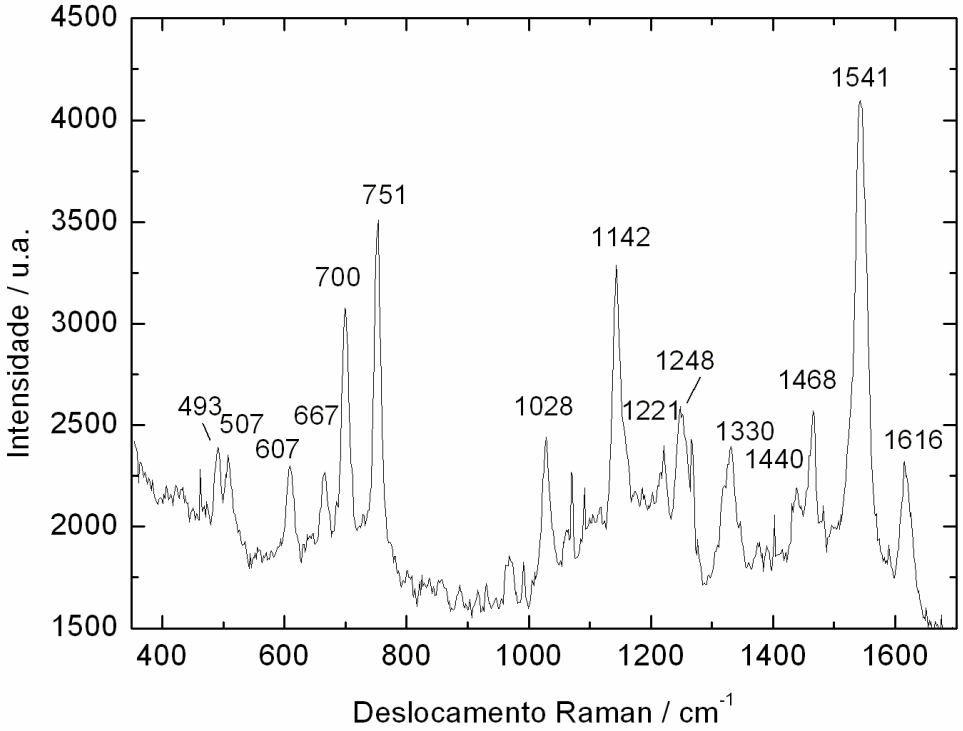


Figura 51. Espectro Raman de uma bicamada de CoTRPyPz/C_{60}, sobre superfície de alumínio. λ_{exc} = 785 nm.

Podemos constatar nesse espectro, os picos em 493 e 1468 cm^{-1}, que mostram a presença de fullereno no filme depositado. O pico em 1248 cm^{-1} está um pouco mais intenso do que o vizinho em 1330 cm^{-1}, refletindo contribuições do CoTRPyPz e do C_{60}, superpostas. Fato análogo ocorre com o pico em 1468 cm^{-1}, do fullereno, que soma-se ao sinal em 1464 cm^{-1} da porfirazina, intensificando-o, em comparação com os picos vizinhos, por exemplo em 1440 cm^{-1}.

O espectro obtido pelas deposições sucessivas de CoTRPyPz, C_{60} e CoTRPyPz, nesta ordem, está mostrado Figura 52.

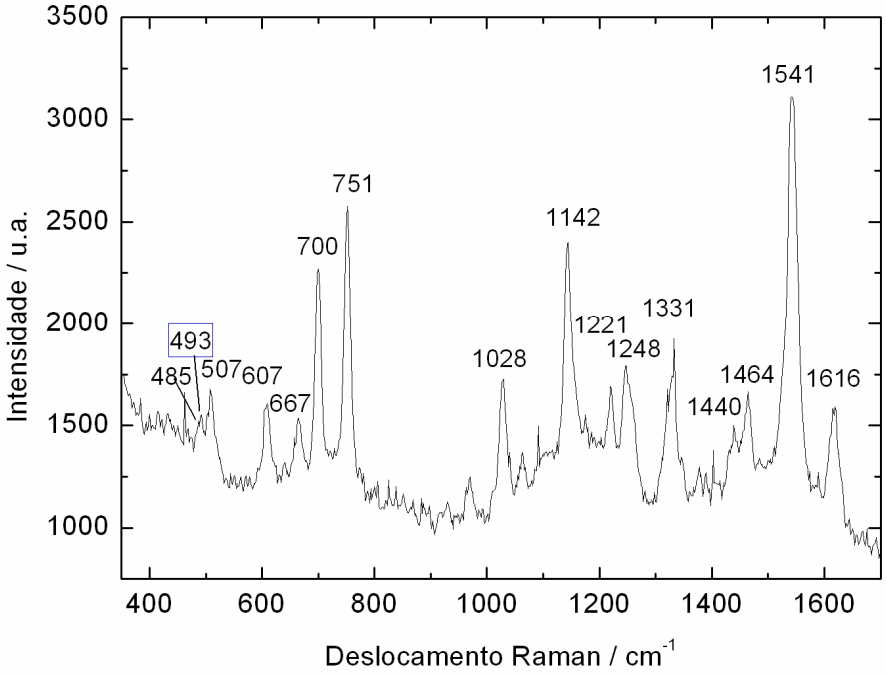


Figura 52. Espectro Raman ressonante de CoTRPyPz/C_{60}/CoTRPyPz sobre superfície de alumínio. λ_{exc} = 785 nm.

Como seria esperado, observa-se uma intensificação dos picos da CoTRPyPz, em virtude da nova camada acrescentada, em relação aos picos do C_{60} em 485 e 1464 cm^{-1}.

Para explorar as propriedades eletrocatalítica dos filmes de CoTRPyPz e C_{60}, foram feitas deposições na seqüência CoTRPyPz/C_{60}/CoTRPyPz ..., tal que as primeiras e últimas deposições sobre o eletrodo de trabalho de carbono vítreo foram da espécie porfirazínica. A quantidade de material depositada a cada camada foi de cerca de 10^{-9} mol de cada uma das espécies complementares, para uma área superficial de ECV de 0,2 cm^2. No total, foram cinco as bicamadas depositadas.

A resposta típica desse eletrodo na presença de íons sulfito pode ser vista na Figura 53, em comparação com a apresentada pelo eletrodo correspondente de CoTRPyPz/CuTSPc.

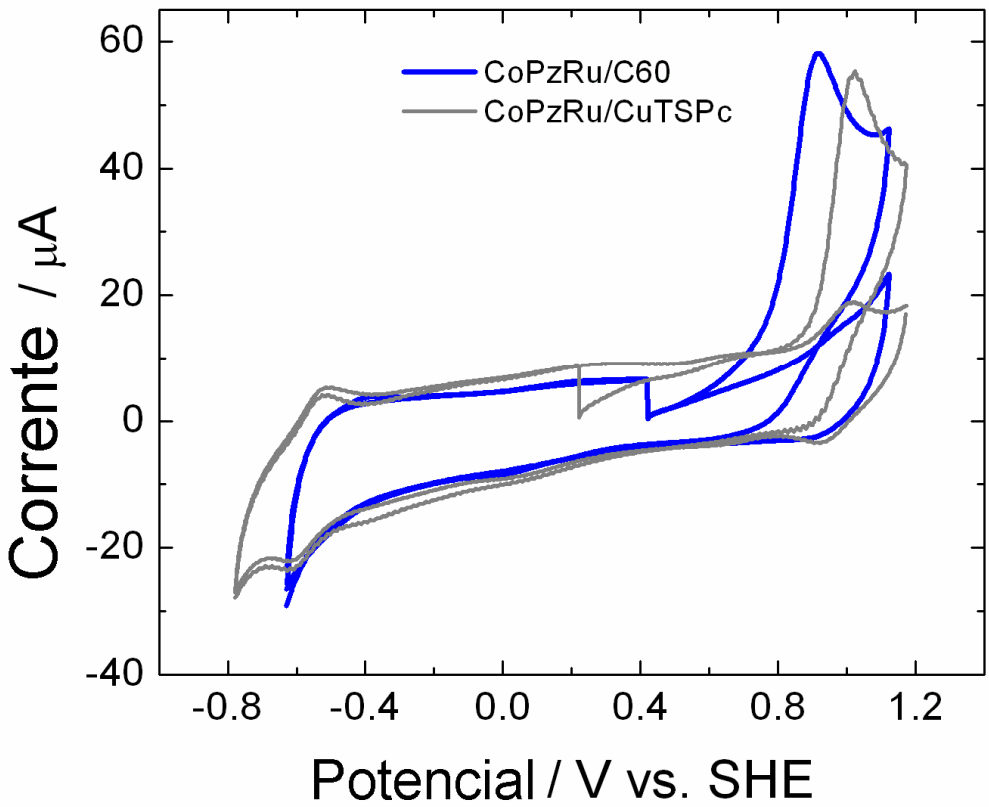


Figura 53. Voltamogramas cíclicos para o filme de CoTRPyPz com CuTSPc, em cinza, e para o filme de CoTRPyPz com fullereno, em azul, em tampão fosfato pH 6.8, 0,1 M de LiTFMS na presença de íons sulfito. Os sinais de menor amplitude referem-se aos voltamogramas obtidos sem adição de sulfito, enquanto que, para os mais acentuados, a concentração do analito foi de 2 mmol.dm^{-3}, para o filme CoTRPyPz/C_{60}, e de 5 mmol.dm^{-3}, para o filme CoTRPyPz/CuTSPc.

Da mesma forma que no filme de CoTRPyPz/CuTSPc, observa-se um pico catalítico bastante pronunciado por volta de 0.91 V, com deslocamento de cerca de 110 mV em relação ao anterior, refletindo uma menor sobretensão e melhor desempenho desse eletrodo.

Assim, foram realizadas voltametrias cíclicas com este substrato, para verificar a dependência da corrente com a concentração do analito (Figura 54).

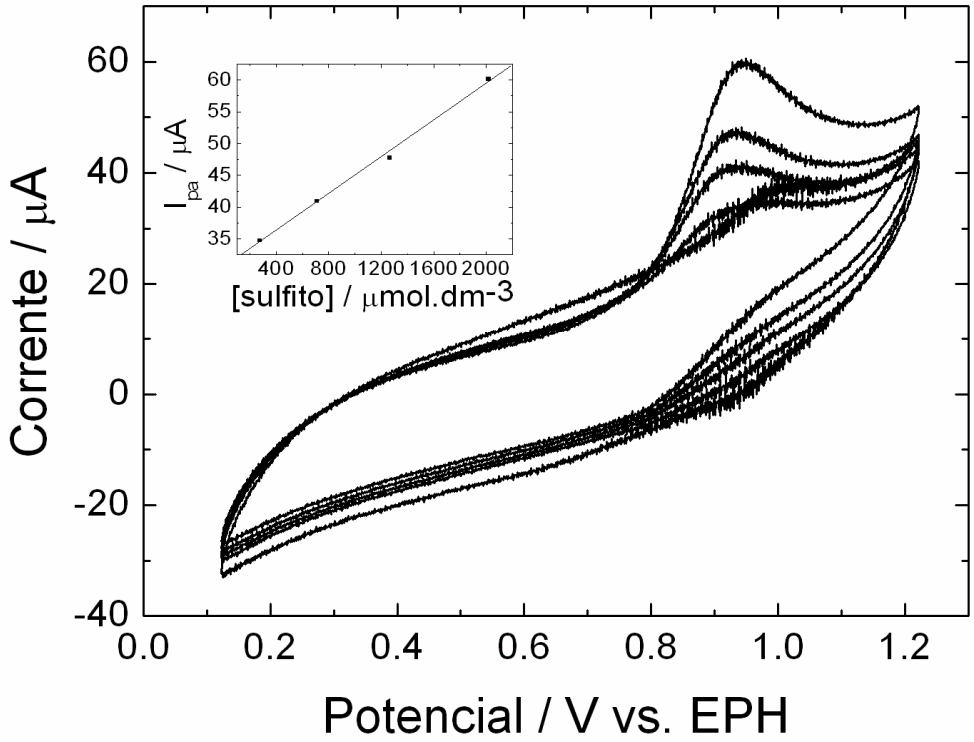


Figura 54. Voltamogramas cíclicos para o filme de CoTRPyPz com fullereno, em tampão fosfato pH 6.8, 0,1 M de LiTFMS. Em detalhe, a dependência da corrente de pico com a concentração do sulfito.

A onda catalítica na presença de sulfito tem seu potencial muito deslocado em relação ao do par Ru(II/III), sendo um indício de que o processo eletrocatalítico está sendo mediado pelo núcleo cobalto-porfirazínico.

Os resultados obtidos com os eletrodos de CoTRPyPz e C_{60} mostraram-se bastante promissores para utilização em sensores amperométricos, contudo os trabalhos ainda precisam ser aprofundados, e os filmes melhor caracterizados.

5.0 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste final de tese, considerando os resultados apresentados, acreditamos que os objetivos inicialmente propostos, envolvendo o desenvolvimento e a aplicação das metalloporfirazinas coordenadas com complexos $[Ru(bpy)_2Cl]^+$, foram alcançados.

Cabe ressaltar que a principal dificuldade para o desenvolvimento dos estudos era a síntese das supermoléculas, uma vez que a baixa solubilidade dos macrociclos em solventes orgânicos comuns limitava a possibilidade de uso das porfirazinas centro-metaladas para reações de coordenação com os complexos de rutênio. Baseadas nos trabalhos sintéticos de Toyama[59-61], foram tentadas diversas formas de se solubilizar a (3,4-piridil)porfirazina de cobalto, não se obtendo sucesso. Dessa forma, resolveu-se alterar o procedimento, metalando o centro do anel, após a coordenação da porfirazina base-livre com os complexos de rutênio. Os bons resultados alcançados permitem concluir que foi dado um passo importante na síntese das supermoléculas, abrindo perspectivas para que se possa incorporar outros metais de transição, como o Mn(II), Fe(II) e Ni(II), de grande interesse na área de catálise e eletrocatálise.

Outra conclusão a ser destacada foi baseada nas medidas de espectrometria de massas. Além de comprovar a identidade dos compostos, os resultados dos perfis de fragmentação mostraram-se coerentes com um maior acoplamento eletrônico entre as subunidades, em relação às porfirinas análogas, conforme previsto inicialmente.

Os eletrodos quimicamente modificados com filmes eletrostaticamente montados de CuTRPyPz/CuTSPC e CoTRPyPz/CuTSPc demonstraram boa potencialidade analítica, uma vez que apresentaram atividade eletrocatalítica, com respostas lineares de corrente em relação à concentração dos substratos estudados. As conclusões desse trabalho estão em harmonia com o estudo de condutividade do filme de CuTRPyPz/CuTSPc, demonstrando que o comportamento do filme é metálico nas proximidades dos potenciais de ação, indicando uma cinética rápida para transferência eletrônica na interface.

Outra conclusão importante a respeito do filme contendo o par CoTRPyPz/CuTSPc, é a sua especificidade na detecção dos substratos, indicando tratar-se de um sistema ótimo para detecções simultâneas de analitos, devido às ricas atividades redox do filme, ocorrendo processos tanto no metal central, como no complexo periférico. Enquanto que em pH neutro, a atividade eletrocatalítica ocorre tanto para nitrito quanto para sulfito, em potenciais positivos, mediante processos centrados no rutênio, em pH ácido, o filme pode detectar sulfito, preferencialmente, em potenciais redutores, em processos centrados no complexo central. Além dessa dependência de pH, o filme permite que se detectem tanto sulfito, quanto ácido ascórbico, em potenciais claramente distintos, em processos separados, um centrado no rutênio e outro no cobalto, o que permite que uma resposta eletrocatalítica não interfira na outra.

O desenvolvimento de um novo sistema de filmes constituídos por porfirazinas de cobalto tetrarrutenadas, e fullereno, mostrou-se bastante promissor e interessante. Os filmes de CoTRPyPz/C_{60}, apresentaram maior atividade

eletrocatalítica, com abaixamento da sobretensão de cerca de 120 mV dos potenciais quando comparados ao sistema anterior, CoTRPyPz/CuTSPc, associado a uma melhor condução eletrônica ao longo do filme. Essa conclusão é consistente com o maior acoplamento eletrônico entre as espécies, e pela presença de fullereno como mediador, cuja presença foi bem evidenciada por meio de espectroscopia UV-Vis e Raman.

Em resumo, todos os resultados observados neste trabalho permitem concluir que o aumento das interações eletrônicas nas porfirazinas polirrutenadas é um fator positivo, em termos das propriedades químicas e eletroquímicas dos sistemas.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) Lehn, J. M. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1988**, *27*, 89-112.

(2) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; John Wiley & Sons: Chichester, 2000.

(3) Balzani, V.; Scandola, F. *Supramolecular Photochemistry* Ellis Horwood: Chichester, 1991.

(4) Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. *Molecular Devices and Machines - A Journey into the Nanoworld*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

(5) Steed, J. W.; Turner, D. R.; Wallace, K. J. *Core Concepts in Supramolecular and Nanochemistry*; John Wiley & Sons: Chichester, 2007.

(6) Scandola, F.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Indelli, M. T. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1994**, *82*, 191-202.

(7) Venturi, M.; Credi, A.; Balzani, V. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *186*, 233-256.

(8) Toma, H. E. *Química Nova* **1991**, *14*, 189.

(9) Toma, H. E. *Anais Da Academia Brasileira De Ciencias* **2000**, *72*, 5-25.

(10) Cao, G. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*; Imperial College Press: London, 2004.

(11) Hipell, A. *The Molecular Designing of Materials and Devices*; MIT Press: Cambridge, 1965.

(12) *Nanotechnology*; Timp, G., Ed.; Springer-Verlag: New York, 1999.

(13) Toma, H. E. 11th Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Ouro Preto, Brazil, 2003; p 845-869.

(14) Toma, H. E. *Current Science* **2008**, *95*, 1202-1225.

(15) Anson, F. C.; Shi, C. N.; Steiger, B. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 437-444.

(16) Araki, K.; Toma, H. E. In *N4-Macrocyclic Metal Complexes*; Zagal, J. H., Ed.; Springer: New York, 2006.

(17) Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Balzani, V.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P. *New J. Chem* **1995**, *19*, 793-798.

(18) Mayer, I.; Nunes, G. S.; Toma, H. E.; Araki, K. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 850-856.

(19) Winnischofer, H.; Formiga, A. L. B.; Nakamura, M.; Toma, H. E.; Araki, K.; Nogueira, A. F. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 359-366.

(20) Drain, C. M.; Nifiatis, F.; Vasenko, A.; Batteas, J. D. *Angew. Chemie Int. Edn.* **1998**, *37*, 2344-2347.

(21) Fugita, M.; Aoyagi, M.; Ibukuro, F.; Ogura, K.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 611-612.

(22) Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. In *Stimulaing Conceps in Chemistry*; Shibasaki, M., Stoddart, J. F., Vögtle, F., Eds.; Wiley-VCH, 2000.

(23) Wilson, M.; Kannangara, K.; Smith, G.; Simmons, M.; Raguse, B. *Nanotechnology: basic science and emerging technologies*; Chapman & Hall/CRC, 2002.

(24) Descalzo, A. B.; Martinez-Manez, R.; Sancenon, R.; Hoffmann, K.; Rurack, K. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 5924-5948.

(25) Bard, A. J. *Integrated Chemical Systems. A Chemical Approach to Nanotechnology*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1994.

(26) Ambroise, A.; Wagner, R. W.; Rao, P. D.; Riggs, J. A.; Hascoat, P.; Diers, J. R.; Seth, J.; Lammi, R. K.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 1023-1034.

(27) Jiang, J. Z.; Liu, W.; Law, W. F.; Ng, D. K. P. *Inorganica Chimica Acta* **1998**, *268*, 49-53.

(28) Kobayashi, N. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1999**, *4*, 345-353.

(29) Kobayashi, N. *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *227*, 129-152.

(30) Kobayashi, N.; Nakajima, S.; Osa, T. *Chemistry Letters* **1992**, 2415-2418.

(31) Li, X. Y.; Ng, D. K. P. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 1845-1848.

(32) Ou, Z. P.; E, W.; Shao, J. G.; Burn, P. L.; Sheehan, C. S.; Walton, R.; Kadish, K. M.; Crossley, M. J. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2005**, *9*, 142-151.

(33) Rodriguez-Morgade, M. S.; Stuzhin, P. A. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2004**, *8*, 1129-1165.

(34) Salabert, I.; Tranthi, T. H.; Ali, H.; Vanlier, J.; Houde, D.; Keszei, E. *Chemical Physics Letters* **1994**, *223*, 313-317.

(35) Spasojevic, I.; Batinic-Haberle, I. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, *317*, 230-242.

(36) vanNostrum, C. F.; Nolte, R. J. M. *Chemical Communications* **1996**, 2385-2392.

(37) Velazquez, C. S.; Fox, G. A.; Broderick, W. E.; Andersen, K. A.; Anderson, O. P.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 7416-7424.

(38) Zenkevich, E. I.; von Borczyskowski, C.; Shulga, A. M. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2003**, *7*, 731-754.

(39) *Phthalocyanine: Properties and Applications*; Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P., Eds.; V.H.S. Publishers: New York, 1989; Vol. 1-4.

(40) Nyokong, T.; Gasyna, Z.; Stillman, M. J. *Inorg. Chem.* **1989**, *26*, 548.

(41) Chau, R.; Brask, J.; Datta, S.; Dewey, G.; Doczy, M.; Doyle, B.; Kavalieros, J.; Jin, B.; Metz, M.; Majumdar, A.; Radosavljevic, M. 14th Biennial Conference on Insulating Films on Semiconductors, Leuven, BELGIUM, 2005; p 1-6.

(42) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1103-1169.

(43) Shen, Z. Y.; Yan, H.; Wang, T.; Seeman, N. C. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1666-1674.

(44) Szleifer, I.; Yerushalmi-Rozen, R. *Polymer* **2005**, *46*, 7803-7818.

(45) Alessio, E.; Macchi, M.; Heath, S. L.; Marzilli, L. G. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 5614-5623.

(46) Drain, C. M.; Goldberg, I.; Sylvain, I.; Falber, A. In *Functional Molecular Nanostructures*, 2005; Vol. 245.

(47) Drain, C. M.; Hupp, J. T.; Suslick, K. S.; Wasielewski, M. R.; Chen, X. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2002**, *6*, 243-258.

(48) Hofmeier, H.; Andres, P. R.; Hoogenboom, R.; Herdtweck, E.; Schubert, U. S. *Australian Journal of Chemistry* **2004**, *57*, 419-426.

(49) Manna, J.; Kuehl, C. J.; Whiteford, J. A.; Stang, P. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 1897-1905.

(50) Milic, T. N.; Chi, N.; Yablon, D. G.; Flynn, G. W.; Batteas, J. D.; Drain, C. M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*, 2117-2119.

(51) Zimmer, A.; Muller, I.; Reiss, G. J.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Hegetschweiler, K. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, 2079-2086.

(52) Araki, K.; Winnischofer, H.; Viana, H. E. B.; Toyama, M. M.; Engelmann, F. M.; Mayer, I.; Formiga, A. L. B.; Toma, H. E. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *562*, 145-152.

(53) Dovidauskas, S.; Toma, H. E.; Araki, K.; Sacco, H. C.; Iamamoto, Y. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *305*, 206-213.

(54) Mayer, I.; Eberlin, M. N.; Tomazela, D. M.; Toma, H. E.; Araki, K. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2005**, *16*, 418-425.

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

(56) Nunes, G. S.; Mayer, I.; Toma, H. E.; Araki, K. *Journal of Catalysis* **2005**, *236*, 55-61.

(57) Winnischofer, H.; Otake, V. Y.; Dovidauskas, S.; Nakamura, M.; Toma, H. E.; Araki, K. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 3711-3718.

(58) Toma, H. E.; Araki, K. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *196*, 307-329.

(59) Toyama, M. M.; Demets, G. J. F.; Araki, K.; Toma, H. E. *Electrochemistry Communications* **2000**, *2*, 749-753.

(60) Toyama, M. M.; Franco, M.; Catalani, L. H.; Araki, K.; Toma, H. E. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1998**, *118*, 11-17.

(61) Toyama, M. M. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2003.

(62) Araki, K.; Dovidauskas, S.; Winnischofer, H.; Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *498*, 152-160.

(63) Araki, K.; Toma, H. E. *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 1577-1583.

(64) Araki, K.; Wagner, M. J.; Wrighton, M. S. *Langmuir* **1996**, *12*, 5393-5398.

(65) da Rocha, J. R. C.; Demets, G. J. F.; Bertotti, M.; Araki, K.; Toma, H. E. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *526*, 69-76.

(66) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.

(67) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Academic Press: San Diego, 1996.

(68) Xie, Q. S.; Perezcordero, E.; Echegoyen, L. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 3978-3980.

(69) Eklund, P. C.; Zhou, P.; Wang, K. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1992**, *53*, 1391-1413.

(70) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354.

(71) Bhattacharya, S.; Nayak, S. K.; Chattopadhyay, S.; Saha, D. *Journal of Molecular Liquids* **2008**, *143*, 125-128.

(72) Mukherjee, P.; Nayak, S. K.; Banerjee, S.; Chattopadhyay, S.; Bhattacharya, S. *Journal of Molecular Structure* **2008**, *889*, 352-360.

(73) Nojiri, T.; Watanabe, A.; Ito, O. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 5215-5219.

(74) Sutton, L. R.; Scheloske, M.; Pirner, K. S.; Hirsch, A.; Guldi, D. M.; Gisselbrecht, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 10370-10381.

(75) Yoshimoto, S. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2006**, *79*, 1167-1190.

(76) Guldi, D. M.; Pellarini, F.; Prato, M.; Granito, C.; Troisi, L. *Nano Letters* **2002**, *2*, 965-968.

(77) Basiuk, E. V.; Basiuk, V. A.; Santiago, P.; Puente-Lee, I. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2007**, *7*, 1530-1538.

(78) Boyd, P. D. W.; Hodgson, M. C.; Rickard, C. E. F.; Oliver, A. G.; Chaker, L.; Brothers, P. J.; Bolskar, R. D.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10487.

(79) Da Ros, T.; Prato, M. *Chem. Comm.* **1999**, 663.

(80) Eichhorn, D. M.; Yang, S. L.; Jarrell, W.; Baumann, T. F.; Beall, L. S.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M. *Chem. Comm.* **1995**, 1703.

(81) Guldi, D. M. *Chem. Comm.* **2000**, 321.

(82) Segura, J. L.; Martin, N. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 13.

(83) Segura, J. L.; Martin, N.; Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 31.

(84) Sunn, D.; Tham, F. S.; Reed, C. A.; Boyd, P. D. W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5088.

(85) Hasobe, T.; Hattori, S.; Kamat, P. V.; Fukuzumi, S. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 1937-1946.

(86) Hasobe, T.; Murata, H.; Fukuzumi, S.; Kamat, P. V. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2007**, *471*, 39-51.

(87) Tomoda, H.; Saito, S.; Ogawa, S.; Shiraishi, S. *Chemistry Letters* **1980**, 1277-1280.

(88) Sullivan, B. P.; Conrad, D.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3640.

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

(90) Elliott, C. M.; Freitag, R. A.; Bleaney, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4647.

(91) Zhang, J.; Sun, H. R.; Yang, G. Y.; Wen, K.; Yu, L. X.; Cao, X. Z. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 2693.

(92) Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138.

(93) Dodsworth, E. S.; Lever, A. B. P.; Seymour, P.; Leznoff, C. C. *Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 5698-5705.

(94) Berstein, P. A.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 608.

(95) Nevin, W. A.; Hempstead, M. R.; Liu, W.; Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. *Inorganic Chemistry* **1987**, *26*, 570-577.

(96) Araki, K.; Angnes, L.; Azevedo, C. M. N.; Toma, H. E. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *397*, 205-210.

(97) Yoshida, T.; Iida, T.; Shirasagi, T.; Lin, R.-J.; Kaneko, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *344*, 355.

(98) Katz, E.; Lotzbeyer, T.; Schlereth, D. D.; Schumann, W.; Schmidt, H.-L. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *373*, 189.

(99) Matsumoto, F. M. Tese de Doutoramento, Universidade de São Paulo, 1995.

(100)Moses, P. R.; Wier, P.; Murray, R. W. *Analytical Chemistry* **1975**, *47*, 1882.

(101)Pereira, A. C.; Santos, A. d.; Kubota, L. T. *Quimica Nova* **2002**, *25*, 1012-1021.

(102)Azevedo, C. M. N.; Araki, K.; Angnes, L.; Toma, H. E. *Electroanalysis* **1998**, *10*, 467-471.

(103)da Rocha, J. R. C.; Angnes, L.; Bertotti, M.; Araki, K.; Toma, H. E. *Analytica Chimica Acta* **2002**, *452*, 23-28.

(104)Winnischofer, H.; Lima, S. D.; Araki, K.; Toma, H. E. *Analytica Chimica Acta* **2003**, *480*, 97-107.

(105)Caro, C. A.; Bedioui, F.; Zagal, J. H. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 1489-1494.

(106)Janda, P.; Weber, J.; Dunsch, L.; Lever, A. B. P. *Analytical Chemistry* **1996**, *68*, 960-965.

(107)Tse, Y. H.; Janda, P.; Lever, A. B. P. *Analytical Chemistry* **1994**, *66*, 384-390.

(108)Mayer, I. Tese de Doutoramento, Universidade de São Paulo, 2005.

(109)Anderson, M. L.; Williams, V. S.; Schuerlein, T. J.; Collins, G. E.; England, C. D.; Chau, L.-K.; Lee, P. A.; Nebesny, K. W.; Armstrong, N. R. *Surface Science* **1994**, *307-309*, 551-558.

(110)Kang, S. C.; Umeyama, T.; Ueda, M.; Matano, Y.; Hotta, H.; Yoshida, K.; Isoda, S.; Shiro, M.; Imahori, H. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2549-+.

(111)Lapinski, A.; Graja, A.; Olejniczak, I.; Bogucki, A.; Imahori, H. *Chemical Physics* **2004**, *305*, 277-284.

(112)Sun, D.; Tham, F. S.; Reed, C. A.; Boyd, P. D. W. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, *99*, 5088-5092.

(113)Sun, D. Y.; Tham, F. S.; Reed, C. A.; Chaker, L.; Boyd, P. D. W. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 6604-6612.

(114)Wolffs, M.; Hoeben, F. J. M.; Beckers, E. H. A.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13484.

(115)Aleksandrov, I. V.; Bobovich, Y. S.; Maslov, V. G.; Sidorov, A. N. *Opt. Spectrosc.* **1974**, *37*, 265-269.

(116)*Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials*; Nalwa, H. S., Ed.; Academic Press: London, 2001.

(117)Araki, K.; Santos, P. S.; deOliveira, L. F. C.; Toma, H. E. *Spectroscopy Letters* **1995**, *28*, 119-126.

ANEXO A

Súmula Curricular

1. Dados pessoais

Marcio Yuji Matsumoto
Nascido em 16/08/1979, São Paulo, SP.
E-mail: myuji@iq.usp.br

2. Educação

Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP (2002)
Bacharel em Ciências Moleculares

Escola Técnica Federal de São Paulo – ETFSP, São Paulo, SP (1998)
Técnico em Telecomunicações

3. Ocupação

Professor Colaborador, Escola Superior de Química – Faculdades Oswaldo Cruz (2º/08 até o presente)

Bolsista de doutorado direto/CNPq (2003-2007)

Monitor nas disciplinas de graduação do IQ/USP: Eletroquímica e Eletroanalítica (1º/2004), Físico-Química VI (2º/2004), Química Quântica (2º/2005) e Química Inorgânica (1º/2006)

4. Publicações

4.1 Artigo em periódicos

1) "*Electronic Conduction and Electrocatalysis by Supramolecular Tetraruthenated Copper Porphyrazine Films*". Autores: Marcio Y. Matsumoto, Marcos M. Toyama, Ildemar Mayer, Herbert Winnischofer, Koiti Araki and Henrique E. Toma. Submetido ao *Journal of Brazilian Chemical Society*.

4.2 Resumos em congressos científicos

1) "*Filmes finos baseados em complexos de rutênio polipiridina como interfaces para transdutores amperométricos*", com S. Dal'Maso, J. Viapiana, D. C. Longo, H. E. Toma, K. Araki, C. A. Lindino e I. Mayer. CBQ - 48º Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro, 2008

2) "*Eletrocatálise Simultânea de Sulfito e Ác. Ascórbico em Filmes Supramoleculares de Cobalto Porfirazinas*", com I. Mayer, H. E. Toma e K. Araki. 29a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2006

3) "*Propriedades Eletroquímicas e Eletrocatalíticas de Filmes Supramoleculares Montados Eletrostaticamente Camada por Camada entre Porfirazinas e Ftalocianinas*", com I. Mayer, H. E. Toma e K. Araki. XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, XVSIBEE, Londrina, PR, 2005. *Apresentação Oral*

4) "*Particionamento de Carga e Pareamento Iônico em Sistemas Metaloporfirínicos e Metaloporfirazínicos Supramoleculares*", com I. Mayer, M. N. Eberlin, H. E. Toma e K. Araki. XIII Encontro de Química da Região Sul, Florianópolis, SC, 2005. *Apresentação Oral*

5) "*Versatile electrocatalytic properties of self-assembled films of supramolecular tetraruthenated cobaltporphyrazines*", com I. Mayer, M. M. Toyama, K. Araki e H. E. Toma. IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, IV SBPMat, Recife, PE, 2005

6) "*Aspectos morfológicos e estudos de condução eletrônica em filmes auto-montados constituídos por porfirazinas supramoleculares*," com M. M. Toyama, M. Nakamura, H. Winnischofer e H. E. Toma. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 2005

7) "*Propriedades eletrocatalíticas de filmes auto-montados contendo complexos polipiridínicos de rutênio*," com H. Winnischofer, M. M. Toyama, H. E. Toma e K. Araki. 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 2003

8) "*Propriedades Fotofísicas de Novas Espécies Supramoleculares Baseadas em Sistemas Porfirazínicos*," com M. M. Toyama, F. M. Engelmann, I. Mayer, K. Araki e H. E. Toma. PDT 2002 – Terapia Fotodinâmica: Complexos de Moléculas Fotoativas e Suas Aplicações, São Pedro, SP, 2002

9) "*Propriedades espectroeletroquímicas de complexos metal-porfirazínicos supramoleculares*," com M. M. Toyama e H. E. Toma. 10° Simpósio Inte rnacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo,São Carlos, SP, 2002

10) "*Caracterização espectroscópica e eletroquímica de um complexo supramolecular de cobre-tetra(3,4-piridil)porfirazina tetrarutenado*," com M. M. Toyama, J. A. Naue, H. Winnischofer, K. Araki e H. E. Toma. 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 2002

11) "*Síntese e Caracterização das Supermoléculas de Cobalto e Zinco-Tetra(3,4-Piridil)Porfirazina Contendo Quatro Grupos* $[Ru(bipy)_2Cl]^{+1}$," com M. M. Toyama, F. M. Engelmann, K. Araki e H. E. Toma. 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 2001