

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS MODIFICADOS DE
NOVAS PORFIRINAS POLIMETALADAS**

LUÍS ROGÉRIO DINELLI*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
DOUTOR EM QUÍMICA (área QUÍMICA
INORGÂNICA)

Orientador : Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista

*Bolsista CAPES

SÃO CARLOS – SP

2003

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

D583ep

Dinelli, Luís Rogério.

Estudo das propriedades estruturais e desenvolvimento de eletrodos modificados de novas porfirinas polimetaladas / Luís Rogério Dinelli . -- São Carlos : UFSCar, 2003.
126 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2003.

1. Complexos metálicos. 2. Sensores eletroquímicos. 3. Macromoléculas. 4. Metaloporfirinas. 5. Biofosfina. I. Título.

CDD: 546.3 (20^a)

Aos meus pais, Luiz Gonzaga e Therezinha, pelo amor, pela vida e por transformarem este momento em realidade.

À minha irmã Ludimila, pelo amor e carinho dedicados.

À Graziela, pelo seu amor e por me permitir
fazer parte de sua vida

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista, pela orientação, dedicação e amizade que contribuíram, nesses anos de trabalho, para a realização deste projeto.

À Profa. Dra. Salete Linhares Queiroz (Instituto de Química / USP- São Carlos) pela amizade e sugestões ao trabalho.

Aos Profs. Drs. Eduardo E. Castellano e Javier Ellena (Instituto de Física / USP-São Carlos), pela determinação da estrutura de Raios-X.

Ao Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho e ao técnico Luiz Antonio Ramos (Departamento de Química – UFSCar) pelo auxílio e pela cessão do laboratório para a realização de experimentos de potenciometria.

Ao Prof. Dr. Osvaldo N. Oliveira Jr. (Instituto de Física / USP-São Carlos), pelas sugestões e pela cessão do laboratório para a confecção dos filmes de Lagmuir-Blodgett.

Ao Prof. Dr. Douglas V. Franco e ao técnico Mário (Instituto de Química / USP-São Carlos) pelo auxílio na determinação dos espectros de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica).

Ao Prof. Dr. Eduard Dockal (Departamento de Química – UFSCar), pelos ensinamentos e sugestões ao trabalho.

À Profa. Dra Margarida de Moraes (Departamento de Química – UFSCar) pelos ensinamentos e apoio durante a realização deste trabalho.

Aos amigos do laboratório (LERCI - UFSCar): Alberth, André, Carol, Gustavo, Jackson, Karina, Lincoln, Makoto, Marcelo, Márcio, Mônica, Queite, Rita e Valdemir pela agradável convivência nestes anos.

Aos amigos Alexandre Poletto, Andrey, Cid, Gabriel, Jardel, Luis, Mário e Vítor, alguns à distância, outros mais de perto, pela amizade.

Ao técnico do laboratório (LERCI) David, pela amizade e auxílio dedicados nestes anos de trabalho

Aos técnicos do Departamento de Química da UFSCar, em especial Luciana, Paulo e Ademir.

À Graziela Siebert, pelo auxílio na revisão ortográfica.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar.

À CAPES, pelo auxílio financeiro concedido.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho foram sintetizadas e caracterizadas diferentes porfirinas polirutenadas, utilizando-se como precursores a 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina e os complexos periféricos $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$ e *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ tendo com metal interno ao macrocíclo porfirínico Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II). Para a caracterização destas porfirinas polirutenadas foram utilizadas diversas técnicas espectroscópicas, tais como: Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta/Visível e Infravermelho Próximo, Voltametria Cíclica, Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{1\text{H}\}$, Difração de Raios-x e Análise Elementar. Foram obtidos eletrodos modificados utilizando a porfirina $\{\text{Co(II)-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ por voltametria cíclica. Os eletrodos modificados foram obtidos em carbono vítreo e o mecanismo proposto para a caracterização dos filmes foi consolidado com a existência da transição de intervalência na região do infravermelho-próximo, à qual atribuiu-se a transição de intervalência $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$. Tal eletrodo modificado foi utilizado para a determinação, utilizando a técnica de voltametria cíclica, de hidroquinona, 1,4-benzoquinona, dopamina, catecol, ácido ascórbico e paracetamol, sendo que a dopamina e o paracetamol também foram determinados em medicamentos comerciais. Determinou-se novamente dopamina utilizando voltametria de onda quadrada para alcançar concentrações na faixa de micromolar. Determinou-se a estrutura de Raios-X para a porfirina $\{\text{Ni(II)-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$. Obteve-se também eletrodo modificado com a porfirina $\{\text{H}_2\text{TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ utilizando o mesmo procedimento, o qual foi utilizado como sensor potenciométrico para medidas de pH.

ABSTRACT

In this work we synthesized and characterized different polymetallated porphyrins, using as precursors 5,10,15,20-pyridilporphyrin and $[\text{RuCl}_2(\text{CO}(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$ and *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ as peripheral compounds. The internal metals into the macrocyclic porphyrin were Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). These complexes were characterized by several techniques such as, absorptional spectroscopy in the visible, ultraviolet and near infrared region, vibrational spectroscopy, cyclic voltammetry, X-ray crystallography and elemental analyses of carbon, hydrogen and nitrogen. Modified electrode was obtained using the porphyrin $\{\text{Co}^{(\text{II})}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_4\}$ by cyclic voltammetry. The modified electrode was obtained in carbon vitreous and the proposed mechanism for the formation of the film was consolidated with the existence of the intervalence transition in the near infrared, which one was attributed to intervalence transition $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{Ru}(\text{III})$. Such modified electrode was used for the determination, using the technique of cyclic voltammetry, of hydroquinone, 1,4-benzoquinone, dopamine, catechol, ascorbic acid and paracetamol. Dopamine and paracetamol were also analyzed in commercial medicines. Dopamine was determined in the μmol concentrations range using square wave voltammetry technique. The X-ray structure of the porphyrin $\{\text{Ni}^{(\text{II})}-[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ was determined. Modified electrode, obtained with the porphyrin $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ using the same procedure, was used as potentiometric sensor for pH measures. Langmuir-Blodgett films were obtained with the porphyrin $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Estrutura do filme polimérico contendo complexos de rutênio em sua superfície.....	3
Figura 1.2.	Representação esquemática de uma Cuba de Langmuir (fora de escala).	5
Figura 1.3.	Formação do filme Langmuir: moléculas inicialmente dispersas (a) são comprimidas por barreiras móveis (b) até alcançarem estado orientado (c) (fora de escala).....	5
Figura 1.4.	Ilustração do fenômeno de colapso para uma monocamada de ácido esteárico ¹⁸	6
Figura 1.5.	Ilustração da deposição das camadas iniciais de um filme LB para: a) substratos hidrofílicos e b) substratos hidrofóbicos.....	7
Figura 1.6.	Possíveis formações de filmes LB.	7
Figura 1.7.	Estrutura da 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina.....	8
Figura 1.8.	Voltamograma cíclico da porfirina adsorvida na superfície do eletrodo de carbono vítreo; (A) após 1h e (B) após 48h de exposição à uma solução 0,025 mol.L ⁻¹ de [Ru(NH ₃) ₅ H ₂ O] ²⁺ em 0,05 mol.L ⁻¹ de NH ₄ PF ₆ . ³⁰	9
Figura 1.9.	Voltamograma cíclico da redução de O ₂ contendo os seguintes eletrodos: (A) eletrodo contendo Nafion e em (----) o eletrodo limpo de carbono vítreo; (B) após mergulhar (A) em uma solução contendo CoP(Py) ₄ e em (----) o eletrodo contendo Nafion; (C) após mergulhar (B) em uma solução contendo [Ru(NH ₃) ₅ OH ₂] ^{3+/2+} e em (----) o eletrodo contendo CoP(Py) ₄ . ³⁰	9
Figura 1.10.	Estruturas das porfirinas de cobalto(II). ¹⁹	10
Figura 1.11.	Voltamograma cíclico de 2x10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ de dopamina (linha sólida) e do branco (linha tracejada) utilizando eletrodo modificado com TiO ₂ . v = 50 mV/s ³¹	12
Figura 1.12.	Estrutura do complexo de níquel (II) ³²	12
Figura 1.13.	Voltametria de onda quadrática obtida para a oxidação de DA e AA (0,15 mmol.L ⁻¹) para (a) eletrodo limpo e (b) eletrodo modificado em 0,1 mol.L ⁻¹ de tampão fosfato (pH = 7,2). Amplitude 25 mV; Freqüência: 15 Hz ³²	13
Figura 1.14.	Voltamograma cíclico de 6 μmol.L ⁻¹ de [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺ utilizando eletrodo de carbono vítreo não modificado (a) e modificado (b) ³⁴	14

Figura 1.15. Voltamograma cíclico da dopamina utilizando eletrodo modificado com $\text{Na}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{NaNi}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{Pt}$ em tampão fosfato (pH 7,0), onde: (a) antes e (b) depois da adição de $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de dopamina ⁴⁴	15
Figura 1.16. Voltamograma cíclico de 1 mmol.L^{-1} de AA para (a) eletrodo limpo e (b) eletrodo modificado com poli-ácido glutâmico em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH = 7). $V = 100 \text{ mV/s}$ ⁴⁵	16
Figura 1.17. Voltamograma cíclico de $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de DA e AA para (a) eletrodo limpo e (b) eletrodo modificado ⁴⁵	16
Figura 1.18. Estruturas de derivados de biferroceno ⁴⁷	17
Figura 1.19. Voltamograma cíclico de 1 mmol.L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$: (a) ITO, (b) eletrodo modificado com BiFc1. Velocidade de varredura = 20 mV/s ⁴⁷	17
Figura 1.20. Estrutura das porfirinas polirutenadas.....	20
Figura 1.21. Estrutura dos analitos de interesse.....	21
Figura 3.1. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$, diluída em Csl.....	40
Figura 3.2. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$, diluída em Csl.....	41
Figura 3.3. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{\text{Zn}^{\text{II}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$, diluída em Csl.....	42
Figura 3.4. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{\text{Ni}^{\text{II}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$, diluída em Csl.....	42
Figura 3.5. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$, diluída em Csl.....	42
Figura 3.6. Voltamograma cíclico da $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$ em eletrodo de platina vs Ag/AgCl, $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 (velocidade de varredura – $50\text{-}350 \text{ mV/s}$)......	45
Figura 3.7. Corrente de pico de oxidação vs $(\text{velocidade de varredura})^{1/2}$ para a porfirina $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$	45
Figura 3.8. Voltamograma cíclico para as porfirinas polimetaladas em eletrodo de platina vs Ag/AgCl, $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 (velocidade de varredura – $50\text{-}350 \text{ mV/s}$)......	46
Figura 3.9. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})_4](\text{PF}_6)_4\}$, diluída em Csl.....	48

Figura 3.10. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl(dppb)(bipy)_4](PF_6)_4$, diluída em Csl.	49
Figura 3.11. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{Zn^{(II)}-TPyP[RuCl(dppb)(bipy)_4](PF_6)_4$, diluída em Csl.	49
Figura 3.12. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{Ni^{(II)}-TPyP[RuCl(dppb)(bipy)_4](PF_6)_4$, diluída em Csl.	50
Figura 3.13. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{Cu^{(II)}-TPyP[RuCl(dppb)(bipy)_4](PF_6)_4$, diluída em Csl.	50
Figura 3.14. Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para o complexo <i>cis</i> - $[RuCl_2(bipy)(dppb)]$ (1×10^{-4} mol.L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂	51
Figura 3.15. Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para a $\{H_2-TPyP[RuCl(bipy)(dppb)]_4\}(PF_6)_4$ (1×10^{-5} mol.L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂	52
Figura 3.16. Espectros de absorção na região do ultravioleta/visível para as porfirinas polirutenadas (1×10^{-5} mol.L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂	52
Figura 3.17. Voltamograma cíclico do $[RuCl(bipy)(dppb)(Py)]^+$ em eletrodo de platina vs Ag/AgCl, em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ . (velocidade de varredura : 100 mV/s).	56
Figura 3.18. Voltamograma cíclico da $\{TPyP[RuCl(bipy)(dppb)]_4\}(PF_6)_4$ em eletrodo de platina vs Ag/AgCl, em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ . (velocidade de varredura : 100 mV/s).	57
Figura 3.19. Voltamograma cíclico das porfirinas polirutenadas em eletrodo de platina vs Ag/AgCl, em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ . (velocidade de varredura : 50-350 mV/s).	58
Figura 3.20. Espectro de ressonância magnética de ³¹ P para o complexo <i>cis</i> - $[RuCl_2(bipy)(dppb)]$ em CH ₂ Cl ₂	59
Figura 3.21. Espectro de ressonância magnética de ³¹ P para a porfirina $\{TPyP[RuCl(bipy)(dppb)]_4\}(PF_6)_4$ obtida na reação com nitrato de tálio em CH ₂ Cl ₂	60
Figura 3.22. Espectro de EPR para a porfirina Co ^(II) -TPyP em estado sólido à temperatura de -16 °C.	61
Figura 3.23. Espectro de ressonância magnética de ³¹ P { ¹ H} para a porfirina $\{H_2-TPyP[RuCl(bipy)(dppb)]_4\}(PF_6)_4$ em CH ₂ Cl ₂	62
Figura 3.24. Espectro de ressonância magnética de ³¹ P { ¹ H} para as porfirinas polirutenadas em CH ₂ Cl ₂	63

Figura 3.25.	Estrutura de raios-x para a porfirina $\{Ni^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$	65
Figura 3.26.	Estrutura de raios-x para o complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(Py)]$	65
Figura 3.27.	Estrutura da porfirina $\{Ni^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ com a distância da molécula e a distância entre os rutênios.	67
Figura 3.28.	Isotermas ($\pi \times A$) e ($\Delta V \times A$) para uma monocamada da porfirina $\{H_2-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$, (comprimida) a velocidade de 20 mm.mim ⁻¹	68
Figura 3.29.	Ciclo de compressão/expansão para uma monocamada da porfirina $\{H_2-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$, comprimida a velocidade de 20 mm.mim ⁻¹	69
Figura 3.30.	Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para o filme LB da porfirina $\{H_2-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ em quartzo com aumento do número de camadas.	70
Figura 3.31.	Voltamograma cíclico para a $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ em eletrodo de ITO; 1×10^{-4} mol.L ⁻¹ em PTBA (0,1 mol.L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂ (velocidade de varredura – 100 mV/s) (90 ciclos).	71
Figura 3.32.	[A] Espectro de absorção molecular na região do visível/infravermelho-próximo para o filme obtido em ITO; e [B] para o complexo $[Ru_2Cl_5(dppb)_3]$ em CCl ₄	72
Figura 3.33.	Mecanismo proposto para a eletropolimerização da porfirina polirutenada.	72
Figura 3.34.	Estrutura da $\{TPPyP[RuCl_3(dppb)]\}$ (TPPyP = trifenilpiridilporfirina) 73	
Figura 3.35.	Espectro de Ressonância Magnética Eletrônica para o complexo $\{TPPyP[RuCl_3(dppb)]\}$ em solução de diclorometano á temperatura de -160 °C.	73
Figura 3.36.	Espectro de Ressonância Magnética Eletrônica para o complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(4-pic)]$ em solução de diclorometano á temperatura de -160 °C.	74
Figura 3.37.	Estrutura mostrando moléculas de água fazendo pontes de hidrogênio entre os cloretos dos rutênios periféricos.	75
Figura 3.38.	Voltamograma cíclico para a dopamina utilizando como modificados as porfirinas $\{Cu^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$, $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ e $\{Ni^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$. vs Ag/AgCl. V = 50 mV/s	76
Figura 3.39.	Voltamograma cíclico do filme da $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ sob ITO utilizando como eletrólito suporte HTBA (em CH ₂ Cl ₂) e NaTFA (em água) em diferentes eletrólitos. v = 100 mV/s, vs Ag/AgCl.....	77

Figura 3.40. Espectro de absorção na região do visível do filme da porfirina $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ depositado em ITO.....	78
Figura 3.41. Voltamograma cíclico da solução contendo $K_4[Fe(CN)_6]$ antes e depois da modificação do eletrodo em meio aquoso de KCl $0,1\ mol.L^{-1}$, $v = 50\ mV/s.$ vs ECS.....	79
Figura 3.42. Estabilidade do eletrodo modificado com a porfirina $\{H_2-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ em diferentes pH's.....	80
Figura 3.43. Estudo do efeito da espessura do filme de $\{H_2-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$. Titulação de uma solução $1,02 \times 10^{-1}\ mol\ L^{-1}$ de H_3PO_4 com uma solução $9,58 \times 10^{-2}$ de $NaOH\ mol\ L^{-1}$	81
Figura 3.44. Curva analítica do eletrodo do filme de $\{H_2-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ em comparação com o EVC, $25^\circ C.$	82
Figura 3.45. Titulações potenciométricas dos ácidos (\square) $HCl\ 1,04 \times 10^{-1}\ mol\ L^{-1}$ e (\circ) $H_3PO_4\ 1,02 \times 10^{-1}\ mol\ L^{-1}$ com $NaOH\ 9,58 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$ utilizando o eletrodo modificado com o filme de $\{H_2-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$	83
Figura 3.46. Gráfico da primeira derivada para o eletrodo do filme de $\{H_2-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ em comparação com o EVC.....	83
Figura 3.47. Voltamograma cíclico da hidroquinona, comparando-se a resposta do eletrodo modificado com a porfirina com a do eletrodo limpo em $NaTFA\ 0,1\ mol.L^{-1}$ $pH = 4,5.$ Veloc. $50\ mV/s.$ vs $Ag/AgCl$	86
Figura 3.48. Voltamograma cíclico do filme de porfirina $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ com o aumento da concentração de hidroquinona em $NaTFA\ 0,1\ mol.L^{-1}$ $pH = 4,5.$ Veloc. $50\ mV/s.$ vs $Ag/AgCl$	87
Figura 3.49. Voltamograma cíclico da benzoquinona, comparando-se a resposta do eletrodo modificado com a porfirina com a do eletrodo limpo em $NaTFA\ 0,1\ mol.L^{-1}$ $pH = 4,5.$ Veloc. $50\ mV/s.$	88
Figura 3.50. Voltamograma cíclico do filme de porfirina $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ com o aumento da concentração de benzoquinona em $NaTFA\ 0,1\ mol.L^{-1}$ $pH = 4,5.$ Veloc. $50\ mV/s.$ vs $Ag/AgCl$	89
Figura 3.51. Voltamograma cíclico da dopamina comparando-se a resposta do eletrodo modificado com a porfirina com o eletrodo limpo em $NaTFA\ 0,1\ mol.L^{-1}$ $pH = 4,5.$ Veloc. $50\ mV/s.$ vs $Ag/AgCl$	90

Figura 3.52. Voltamograma cíclico do filme de porfirina {Co ^(II) -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ } com o aumento da concentração de dopamina em NaTFA 0,1 mol.L ⁻¹ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl.....	91
Figura 3.53. Voltamograma cíclico de uma solução (0,5-2,0 mol.L ⁻¹) de dopamina (B) em eletrodo de carbono vítreo: (A) em eletrodo modificado com a porfirina tetrarutenada de cobalto; Tampão acetato 0,05 mol.L ⁻¹ (pH 4,7) e [LiTFMS] 0,25 mol.L ⁻¹ 26.	92
Figura 3.54. Estrutura da Ni(II)-4,4',4'',4'''-tetraaminoftalocianina	93
Figura 3.55. Voltamograma cíclico de 0,1 mmol.L ⁻¹ de DA (A) e 0,1 mmol.L ⁻¹ de AA (B) para o eletrodo não modificado (linha pontilhada), para o eletrodo modificado com p-NiTAPc (linha tracejada) e para o eletrodo modificado com Nafion (linha sólida). Tampão fosfato = 0,1 mol.L ⁻¹ (pH = 7,4); v = 60 mV/s ⁹³	93
Figura 3.56. Voltamograma cíclico para 5 mmol.L ⁻¹ de NiTAPc em dimetilformamida. TBPA (0,1 mol.L ⁻¹), v = 20 mV/s	94
Figura 3.57. Voltamograma cíclico da dopamina (5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹) obtido em fármacos com eletrodo modificado com a porfirina em NaTFA 0,1 mol.L ⁻¹ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl	96
Figura 3.58. Espectro de absorção na região do UV/Vis com incrementos de concentração de dopamina em HCl 1 mol.L ⁻¹	97
Figura 3.59. Voltamograma de onda quadrática do filme de porfirina com o aumento da concentração de dopamina em NaTFA 0,1 mol.L ⁻¹ pH = 4,5. SW amplitude 25 mV; SW freqüência 15 Hz. vs Ag/AgCl.....	98
Figura 3.60. Representação estrutural de (I), (II), (DA) e (AA) ⁹⁴	99
Figura 3.61. Voltamograma de onda quadrada para DA e AA em: (a) eletrodo limpo; (b) eletrodo modificado com (I) e (c) eletrodo modificado com (II) ⁹⁴	100
Figura 3.62. Voltamograma cíclico do ácido ascórbico, comparando-se a resposta do eletrodo modificado com a porfirina com a do eletrodo limpo em NaTFA 0,1 mol.L ⁻¹ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl.....	101
Figura 3.63. Voltamograma cíclico do filme de porfirina {Co ^(II) -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ } com o aumento da concentração de ácido ascórbico em NaTFA 0,1 mol.L ⁻¹ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl.....	102
Figura 3.64. Voltamograma cíclico do catecol, comparando-se a resposta do eletrodo modificado com a porfirina com a do eletrodo limpo em NaTFA 0,1 mol.L ⁻¹ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s.....	103

Figura 3.65. Voltamograma cíclico do filme de porfirina {Co ^(II) -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ } com o aumento da concentração de catecol em NaTFA 0,1 mol.L ⁻¹ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl.....	105
Figura 3.66. Voltamograma cíclico do paracetamol, comparando-se a resposta do eletrodo modificado com a porfirina com a do eletrodo limpo em NaTFA 0,1 mol.L ⁻¹ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s.....	107
Figura 3.67. Voltamograma cíclico do filme de porfirina {Co ^(II) -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ } com o aumento da concentração de paracetamol em NaTFA 0,1 mol.L ⁻¹ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl.....	108
Figura 3.68. Voltamograma cíclico do paracetamol (5x10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹) obtido em medicamento (Vick Pyrena) com eletrodo modificado com a porfirina em NaTFA 0,1 mol.L ⁻¹ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl.....	109
Figura 4.1 Estrutura proposta para as porfirinas derivadas do complexo [RuCl ₂ (CO)(DMF)(PPh ₃) ₂] podendo conter como metais internos Co(II), Ni(II), Cu(II) ou Zn(II).	111
Figura 4.2 Estrutura proposta para as porfirinas derivadas do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppb)] podendo conter como metais internos Co(II), Ni(II), Cu(II) ou Zn(II).	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Resultados eletroquímicos da reação do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ no eletrodo de ITO modificado ($v = 20 \text{ mV/s}$) ⁴⁷	18
Tabela 3.1. Freqüência de vibração para o estiramento $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ das porfirinas polirutenadas.....	39
Tabela 3.2. Principais bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$	41
Tabela 3.3. Valores dos deslocamentos químicos do ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ para as porfirinas derivadas dos complexos $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2$	43
Tabela 3.4. Valores dos potenciais de meia onda para o par redox $\text{Ru}^{(\text{II})}/\text{Ru}^{(\text{III})}$ das porfirinas derivadas dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$	44
Tabela 3.5. Principais bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})_4](\text{PF}_6)_4$	49
Tabela 3.6. Resultados do espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para a $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})_4](\text{PF}_6)_4$	53
Tabela 3.7. Resultados do espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para a $\{\text{Co}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})_4](\text{PF}_6)_4$	53
Tabela 3.8. Resultados do espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para a $\{\text{Zn}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})_4](\text{PF}_6)_4$	53
Tabela 3.9. Resultados do espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para a $\{\text{Ni}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})_4](\text{PF}_6)_4$	54
Tabela 3.10. Resultados do espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para a $\{\text{Cu}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})_4](\text{PF}_6)_4$	54
Tabela 3.11. Valores dos potenciais de meia onda para o par redox $\text{Ru}^{(\text{II})}/\text{Ru}^{(\text{III})}$ das porfirinas derivadas dos complexos <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$	57
Tabela 3.12. Valores dos deslocamentos químicos do ^{31}P para as porfirinas derivadas do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$	61
Tabela 3.13. Distancias de ligação (Å) de Ru-P para os complexos $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{py}]$ e $\{\text{Ni}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})_4]\}$ <i>trans</i> a átomos de cloro e nitrogênio	64
Tabela 3.14. Principais distâncias e ângulos de ligação para o complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{Py})]$ e para a porfirina $\{\text{Ni}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})_4]\}$	66

Tabela 3.15. Valores de g para os complexos <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-pic)] e {TPPyP[RuCl ₃ (dppb)]}.....	74
Tabela 3.16. Dados do eletrodo modificado com o filme em comparação com EVC obtidos nas mesmas condições.	82
Tabela 3.17. Volumes de equivalência (mL) e os respectivos erros relativos obtidos nas titulações (n = 3), utilizando o eletrodo modificado com o filme e o EVC.	84
Tabela 4.1 Resumo dos resultados obtidos nas determinações dos analitos utilizando eletrodo modificado com a porfirina de cobalto.....	114

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	2
1.1. Métodos de Modificação de Eletrodos	2
1.1.1. Processo de Adsorção.....	2
1.1.2. Ligação Covalente	2
1.1.3. Ligação Polimérica.....	3
1.1.4. Langmuir-Blodgett (LB).....	3
1.2. Porfirinas como eletrocatalizadores	7
1.3. Sensores Amperométricos	11
1.4. Objetivos	19
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
2.1. Solventes	23
2.2. Reagentes.....	23
2.3. Atmosfera inerte.....	23
2.4. Equipamentos e técnicas experimentais.....	23
2.4.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	23
2.4.2. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível e infravermelho-próximo.....	24
2.4.3. Análise elementar	24
2.4.4. Títulos potenciométricas	24
2.4.5. Voltametria cíclica.....	25
2.5. Obtenção dos filmes de Langmuir-Blodgett	25
2.6. Síntese dos precursores	26
2.6.1. Procedimento geral para a inserção do metal no anel porfirínico	26
2.6.2. Síntese da porfirina Co ^(II) -TPyP	26
2.6.3. Síntese da porfirina Cu ^(II) -TPyP	27
2.6.4. Síntese da porfirina Ni ^(II) -TPyP.....	27
2.6.5. Síntese da porfirina Zn ^(II) -TPyP.....	27
2.6.6. Síntese do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)].....	28
2.6.7. Síntese do [RuCl ₂ (CO)(DMF)(PPh ₃) ₂].....	28
2.6.8. Síntese do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppb)].....	28
2.7. Síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)]	29

2.7.1.	Procedimento geral para síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)]	29
2.7.2.	Síntese da {TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ }	29
2.7.3.	Síntese da {Co ^(II) -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ }	30
2.7.4.	Síntese da {Ni ^(II) -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ }	30
2.7.5.	Síntese da {Cu ^(II) -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ }	30
2.7.6.	Síntese da {Zn ^(II) -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ }	31
2.8.	Síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do [RuCl ₂ (CO)(DMF)(PPh ₃) ₂]	31
2.8.1.	Procedimento geral para síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do [RuCl ₂ (CO)(DMF)(PPh ₃) ₂]	31
2.8.2.	Síntese da {TPyP[RuCl ₂ (CO)(PPh ₃) ₂] ₄ }	31
2.8.3.	Síntese da {Co ^(II) -TPyP[RuCl ₂ (CO)(PPh ₃) ₂] ₄ }	32
2.8.4.	Síntese da {Ni ^(II) -TPyP[RuCl ₂ (CO)(PPh ₃) ₂] ₄ }	32
2.8.5.	Síntese da {Cu ^(II) -TPyP[RuCl ₂ (CO)(PPh ₃) ₂] ₄ }	32
2.8.6.	Síntese da {Zn ^(II) -TPyP[RuCl ₂ (CO)(PPh ₃) ₂] ₄ }	33
2.9.	Síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppb)]	33
2.9.1.	Procedimento geral para síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppb)]	33
2.9.2.	Síntese da {TPyP[RuCl(bipy)(dppb)] ₄ }(PF ₆) ₄	33
2.9.3.	Síntese da {Co ^(II) -TPyP[RuCl(bipy)(dppb)] ₄ }(PF ₆) ₄	34
2.9.4.	Síntese da {Ni ^(II) -TPyP[RuCl(bipy)(dppb)] ₄ }(PF ₆) ₄	34
2.9.5.	Síntese da {Cu ^(II) -TPyP[RuCl(bipy)(dppb)] ₄ }(PF ₆) ₄	34
2.9.6.	Síntese da {Zn ^(II) -TPyP[RuCl(bipy)(dppb)] ₄ }(PF ₆) ₄	35
2.10.	Procedimento geral para a determinação das curvas analíticas dos analitos de interesse utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com a {Co ^(II) -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ }	35
2.11.	Determinação de dopamina utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com a {Co ^(II) -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ }	35
2.12.	Determinação de dopamina utilizando método espectrofotométrico	36
2.13.	Determinação de paracetamol utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com a {Co ^(II) -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ }	36
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38

3.1. Caracterização das porfirinas polirutenadas derivadas do [RuCl ₂ (CO)(DMF)(PPh ₃) ₂]	39
3.2. Caracterização das porfirinas polirutenadas derivadas do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppb)]	46
3.3. Estrutura de Raios-X da porfirina {Ni ^(II) -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ }	64
3.4. Obtenção filmes Langmuir-Blodgett em ITO com a porfirina {H ₂ -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ }	67
3.5. Obtenção de eletrodos modificados com a porfirina {Co ^(II) -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ }	70
3.6. Considerações sobre eletrodos de carbono vítreo modificados com a porfirina {Co ^(II) -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ }	75
3.6.1. Recobrimento e solubilidade da superfície do eletrodo de carbono vítreo pela porfirina polirutenada	77
3.6.2. Estabilidade do eletrodo modificado com a porfirina {H ₂ -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ }	79
3.7. Aplicação dos eletrodos modificados	80
3.7.1. Desenvolvimento de sensores potenciométricos para medidas de pH utilizando eletrodo modificado com a porfirina {H ₂ -TPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄ }	80
3.7.2. Determinação de Hidroquinona por voltametria cíclica utilizando o eletrodo modificado com a porfirina de cobalto	84
3.7.3. Determinação de 1,4-benzoquinona por voltametria cíclica utilizando o eletrodo modificado com a porfirina de cobalto	87
3.7.4. Determinação de Dopamina por voltametria cíclica utilizando o eletrodo modificado com a porfirina de cobalto	89
3.7.4.1. Determinação de dopamina em fármacos por voltametria cíclica utilizando o eletrodo modificado com a porfirina de cobalto	95
3.7.4.2. Determinação de dopamina utilizando método espectrofotométrico	96
3.7.5. Determinação de dopamina utilizando voltametria de onda quadrada	97
3.7.6. Detecção de Ácido Ascórbico por voltametria cíclica utilizando o eletrodo modificado com a porfirina de cobalto	100
3.7.7. Determinação de catecol utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com a porfirina de cobalto	103

3.7.8. Determinação de paracetamol utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com a porfirina de cobalto.....	105
3.7.8.1. Determinação de paracetamol em fármacos por voltametria cíclica utilizando o eletrodo modificado com a porfirina de cobalto.	108
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	110
4.1. Síntese e caracterização das porfirinas polirutenadas.....	110
4.2. Obtenção de filmes Langmuir-Blodgett.....	112
4.3. Obtenção do eletrodo modificado	112
4.4. Aplicações dos eletrodos modificados	114
4.5. Perspectivas Futuras	115
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Métodos de Modificação de Eletrodos

A modificação de superfícies de eletrodos para uso em amperometria e voltametria tem sido uma área de pesquisa bastante ativa nos últimos anos^{1- 8}. Todos estes trabalhos apresentam como objetivo principal a utilização de eletrodos modificados para o controle de reações específicas em sua superfície, em especial objetivando a seletividade para uma determinada substância de interesse. Essa seletividade é permitida devido à arquitetura da composição molecular do material ativo na superfície do eletrodo.

Diversas estratégias de modificação têm sido utilizadas, visando sempre preservar as propriedades químicas e físicas do modificador, os quais, quando imobilizados na superfície do eletrodo, possam transferir suas características de reatividade e seletividade, fazendo deste um sensor com uma característica original e específica.

1.1.1. Processo de Adsorção

O processo de adsorção constitui na mais simples e antiga maneira de imobilizar centros redoxs à superfície de eletrodos e baseia-se na adsorção química ou física de espécies em sua superfície. Um dos trabalhos pioneiros de modificação por adsorção foi desenvolvido por Lane e Hubbard^{9,10}, que imobilizaram olefinas na superfície do eletrodo de platina, explorando a forte tendência dos grupos alcenos em quimiossorverem-se neste metal.

Embora os primeiros trabalhos de modificação por adsorção tenham se desenvolvido sobre eletrodos de platina, a utilização de eletrodos de carbono vítreo e grafite pirolítico surgiram por interagir mais fortemente com grupos ricos em elétrons π , produzindo eletrodos mais estáveis e duradouros^{11,12,13}.

1.1.2. Ligação Covalente

Os processos por adsorção, por mais estáveis que sejam, sempre estão sujeitos ao processo de dessorção. Estudos no sentido de melhorar a estabilidade e o tempo de vida do eletrodo foram voltados para o desenvolvimento de eletrodos modificados por ligação covalente, cujo processo consiste no ataque covalente do modificador na superfície do eletrodo. O primeiro a desenvolver este tipo de processo foi Murray e colaboradores^{14,15,16}, e seus estudos basearam-se na utilização de reagentes silanos.

1.1.3. Ligação Polimérica

O processo de deposição eletroquímica é controlado pelo potencial de eletrodo, que pode ser obtido tanto por eletrólise quanto por voltametria cíclica. O crescimento do filme polimérico (controle da quantidade de material depositado) pode ser obtido controlando-se o total de carga durante o processo de polimerização eletro-oxidativa ou eletro-redutiva.

Os primeiros trabalhos utilizando filmes poliméricos na superfície de eletrodos metálicos foram realizados por Oyama e Anson^{16,17} que empregaram eletrodos de grafite pirolítico cobertos com polivinilpiridina e poliacrilonitrila. Os autores utilizaram-se das propriedades coordenantes de grupos piridinas e nitrila para incorporar centros metálicos, como mostrado no esquema a seguir:

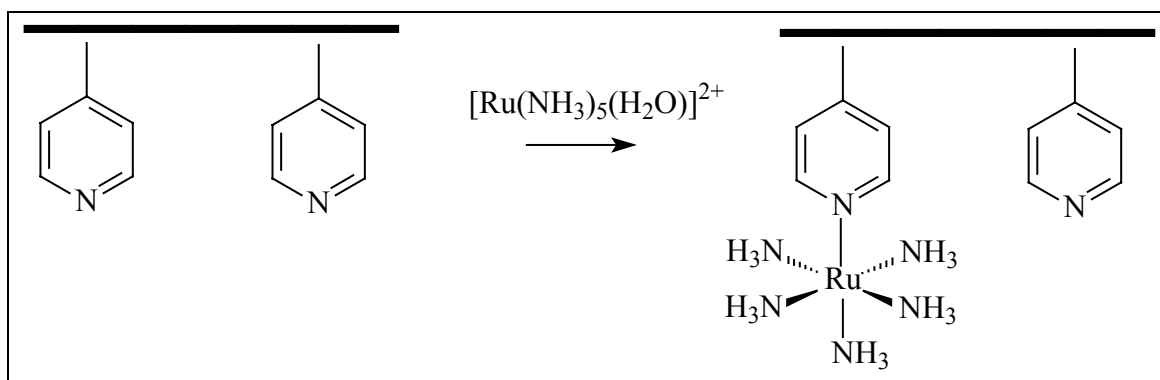


Figura 1.1. Estrutura do filme polimérico contendo complexos de rutênio em sua superfície.

1.1.4. Langmuir-Blodgett (LB)

A técnica de Langmuir-Blodgett (LB) permite a deposição de camadas monomoleculares orgânicas sobre (filmes finos) substratos sólidos. Esta técnica tem se mostrado bastante promissora e possui atrativos, como permitir a fabricação de filmes com um alto controle de espessura (da ordem de angstroms) e com grande ordenamento estrutural. Mais especificamente, a fabricação de filmes ultrafinos (dimensões de nanômetros) com alto controle estrutural é interessante, pois a confecção de dispositivos eletrônico-moleculares só é possível através de técnicas que possibilitam o controle de estruturas em nível molecular.

Por volta de 1917, Irving Langmuir começou a desenvolver a técnica de fabricação de filmes sobre a superfície da água e sua assistente Katharine Blodgett (1930) aperfeiçoou-a, conseguindo depositar os filmes sobre substratos sólidos, imergindo e retirando o substrato através da monocamada da superfície¹⁸. Assim, os filmes de Langmuir são monomoleculares, produzidos pelo espalhamento de uma pequena quantidade de material (constituído em geral de moléculas anfipáticas - com uma parte hidrofílica e uma hidrofóbica) sobre uma superfície limpa de um líquido (subfase), geralmente água ultrapura. Os filmes Langmuir-Blodgett (LB) são obtidos a partir da transferência de um filme de Langmuir da subfase aquosa para um substrato sólido.

As técnicas mais empregadas na caracterização de filmes de Langmuir são da medida de pressão superficial (Π) e do potencial de superfície (ΔV). A pressão de superfície é a mudança da tensão superficial do líquido (subfase) devido à presença do filme de Langmuir, enquanto que o potencial de superfície, medido em relação ao potencial superficial da subfase limpa, aparece por causa dos dipolos das moléculas formadoras do filme.

Para fabricar os filmes de Langmuir utiliza-se um equipamento que ficou conhecido como *Cuba de Langmuir* (Figura 1.2), que consiste basicamente de um recipiente (normalmente chamado de cuba) que contém a subfase líquida (geralmente água ultra pura) onde o filme será espalhado, e de barreiras móveis que têm a função de reduzir o espaço superficial disponível para as moléculas.

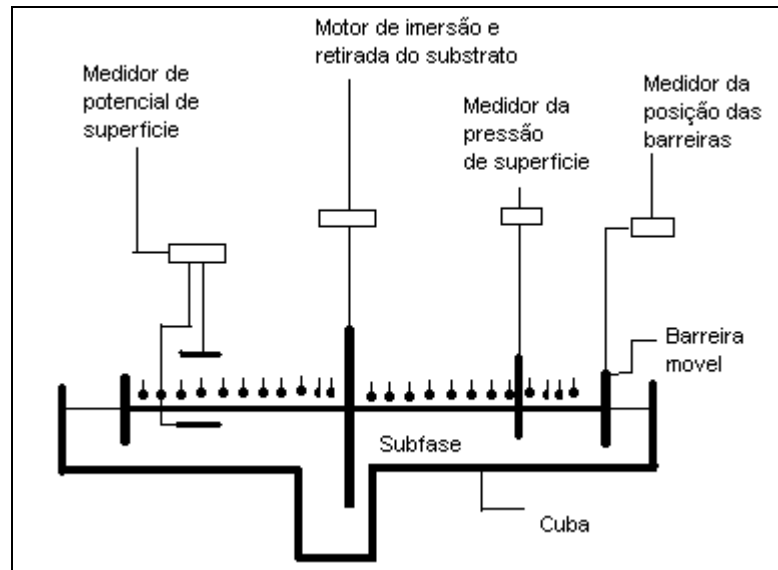


Figura 1.2. Representação esquemática de uma Cuba de Langmuir (fora de escala).

Para a preparação do filme, o material que o constitui é dissolvido num solvente orgânico volátil insolúvel em água, como o clorofórmio, e esta solução é então colocada na superfície da água, com uma micropipeta. A solução se espalha por toda a superfície e o solvente evapora em poucos minutos. As moléculas, assim dispersas, começam a ser comprimidas pelas barreiras móveis e são forçadas a formar um arranjo regular (Figura 1.3).

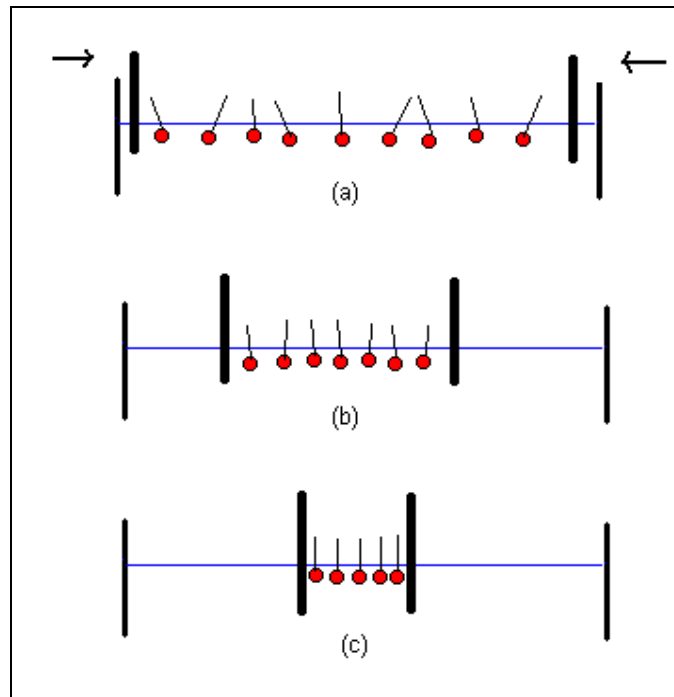


Figura 1.3. Formação do filme Langmuir: moléculas inicialmente dispersas (a) são comprimidas por barreiras móveis (b) até alcançarem estado orientado (c) (fora de escala).

Se a monocamada é comprimida além do máximo de compactação, as moléculas começam a se agrupar desordenadamente, fenômeno ao qual se dá o nome de “colapso” do filme (Figura 1.4).

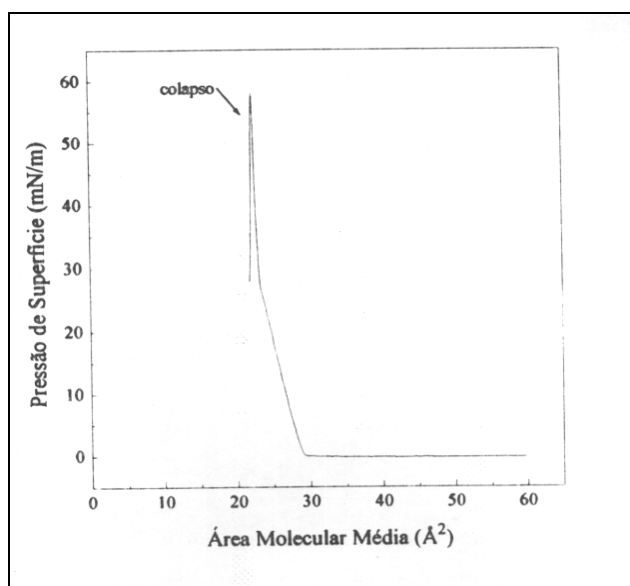


Figura 1.4. Ilustração do fenômeno de colapso para uma monocamada de ácido esteárico¹⁸.

Quando o filme de Langmuir está formado com as moléculas comprimidas até um arranjo regular, atingido um pouco antes do colapso, pode-se iniciar a fabricação dos filmes de Langmuir-Blodgett, imergindo um substrato limpo na monocamada superficial. Imersões e retiradas subsequentes do mesmo substrato produzem estruturas com várias camadas. A medida de quanto a monocamada está sendo transferida para um substrato é dada pela taxa de transferência (TR, *transfer ratio*). A TR é definida como a razão entre a área de monocamada removida da superfície e a correspondente área do substrato coberta pelo filme.

Para substratos hidrofóbicos, a primeira camada será depositada durante a primeira imersão e, nos casos mais comuns, em todas as retiradas e imersões subsequentes. Para um substrato hidrofílico, não há deposição durante a primeira imersão. A primeira camada é depositada na emersão e então em todas as imersões e emersões seguintes (Figura 1.5).

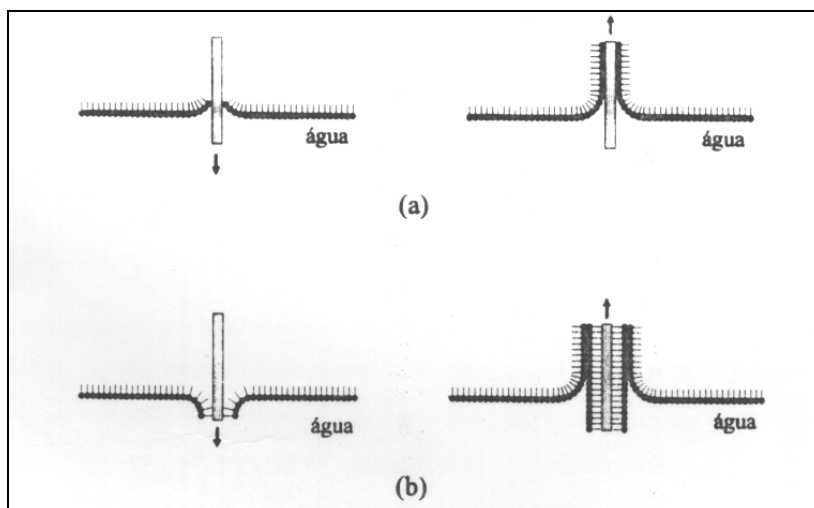


Figura 1.5. Ilustração da deposição das camadas iniciais de um filme LB para: a) substratos hidrofílicos e b) substratos hidrofóbicos

Dependendo de como as monocamadas são depositadas, os filmes podem ser classificados em X, Y ou Z. Quando as deposições ocorrem apenas na retirada do substrato da subfase, a estrutura do LB formado é denominada tipo Z. Filmes tipo X ocorrem quando as deposições se dão apenas na descida do substrato, e os tipos Y ocorrem tanto na imersão quanto na retirada do substrato (Figura 1.6).

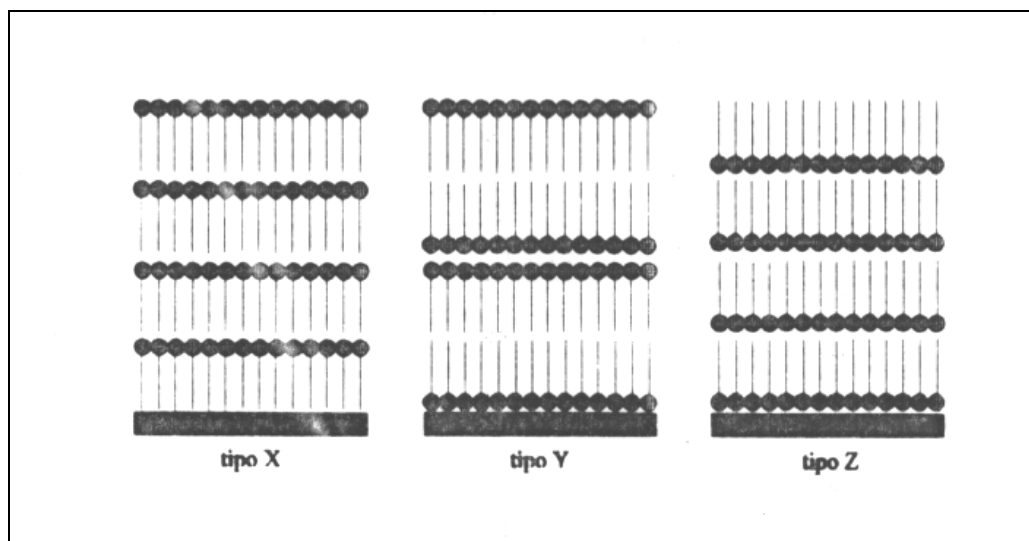


Figura 1.6. Possíveis formações de filmes LB.

1.2. Porfirinas como eletrocatalizadores

Porfirinas do tipo “building blocks” como a 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina (Figura 1.7) têm sido utilizadas como formadoras de espécies supramoleculares¹⁹-

³⁰. O grande interesse por estas espécies supramoleculares foi impulsionado pela descoberta da excepcional atividade eletrocatalítica da porfirina de cobalto(II) contendo o grupo pentaaminrutênio na redução de quatro elétrons do oxigênio molecular.

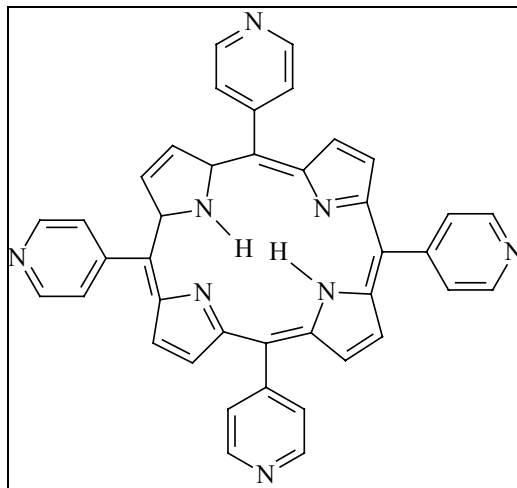


Figura 1.7. Estrutura da 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina

Shi e Anson³⁰ estudaram as propriedades eletrocatalíticas da 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina de cobalto(II), contendo em suas posições periféricas quatro grupos de pentaaminrutênio na redução de O₂ a H₂O. Estes pesquisadores verificaram que a porfirina de cobalto tetrarutenada apresentava a transferência de quatro elétrons, os quais são necessários para a redução de O₂ para H₂O, sem a formação de H₂O₂ (formado somente quando dois elétrons são transferidos). O mecanismo pelo qual os elétrons são transferidos ao centro ativo da porfirina envolve uma transferência rápida de elétrons dos grupos periféricos [Ru(NH₃)₅]²⁺ para a molécula de O₂ coordenado ao cobalto(II). O eletrodo modificado foi obtido pela adsorção direta da porfirina de cobalto(II) através da evaporação do solvente no eletrodo de grafite pirrolítico. O eletrodo já contendo a porfirina Co(II)-TPyP foi mergulhado em uma solução contendo o complexo [Ru(NH₃)₅(H₂O)]²⁺ por 48 horas e a coordenação dos grupos pentaaminrutênio nas posições periféricas da porfirina foi monitorada por voltametria cíclica (Figura 1.8). Foram feitas medidas após uma hora e 48 horas.

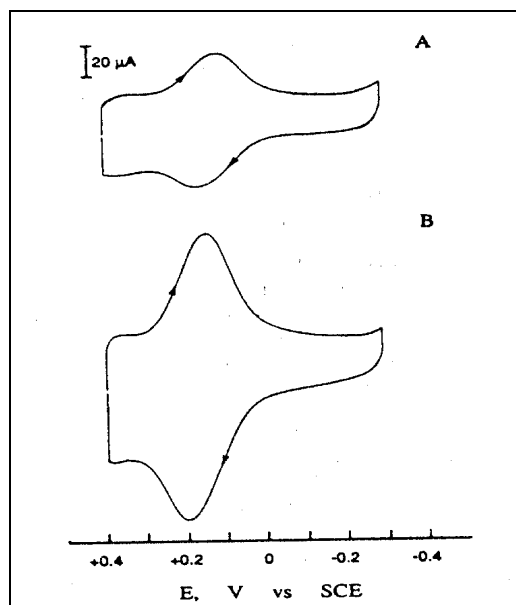


Figura 1.8. Voltamograma cíclico da porfirina adsorvida na superfície do eletrodo de carbono vítreo; (A) após 1h e (B) após 48h de exposição à uma solução $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ em $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4PF_6 .³⁰

Os resultados eletrocatalíticos obtidos com o eletrodo modificado tetrarutenado foram surpreendentes quando comparados aos resultados somente com a Co(II)-TPyP, como apresentado na Figura 1.9.

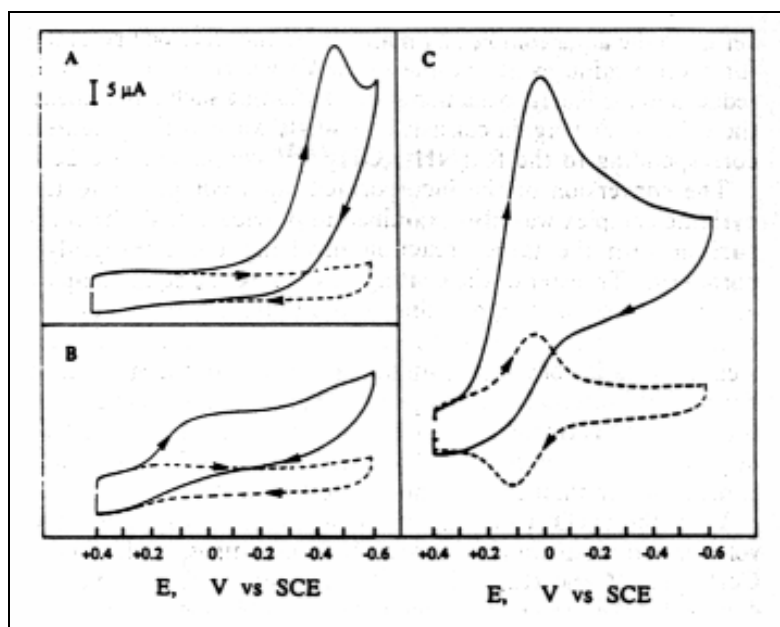


Figura 1.9. Voltamograma cíclico da redução de O_2 contendo os seguintes eletrodos: (A) eletrodo contendo Nafion e em (----) o eletrodo limpo de carbono vítreo; (B) após mergulhar (A) em uma solução contendo $\text{CoP}(\text{Py})_4$ e em (----) o eletrodo contendo Nafion; (C) após mergulhar (B) em uma solução contendo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+/2+}$ e em (---) o eletrodo contendo $\text{CoP}(\text{Py})_4$.³⁰

O estudo mostrou que a coordenação dos grupos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ nos sítios piridínicos da porfirina de cobalto leva a transferência de quatro elétrons para a eletroredução de O_2 em H_2O . Para se conhecer exatamente qual era o efeito e quantos grupos de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ eram necessários para promover a eletroredução de O_2 em H_2O . Steiger, Shi e Anson¹⁹ estudaram uma série de porfirinas (Figura 1.10) contendo um, dois, três ou quatro grupos piridínicos.

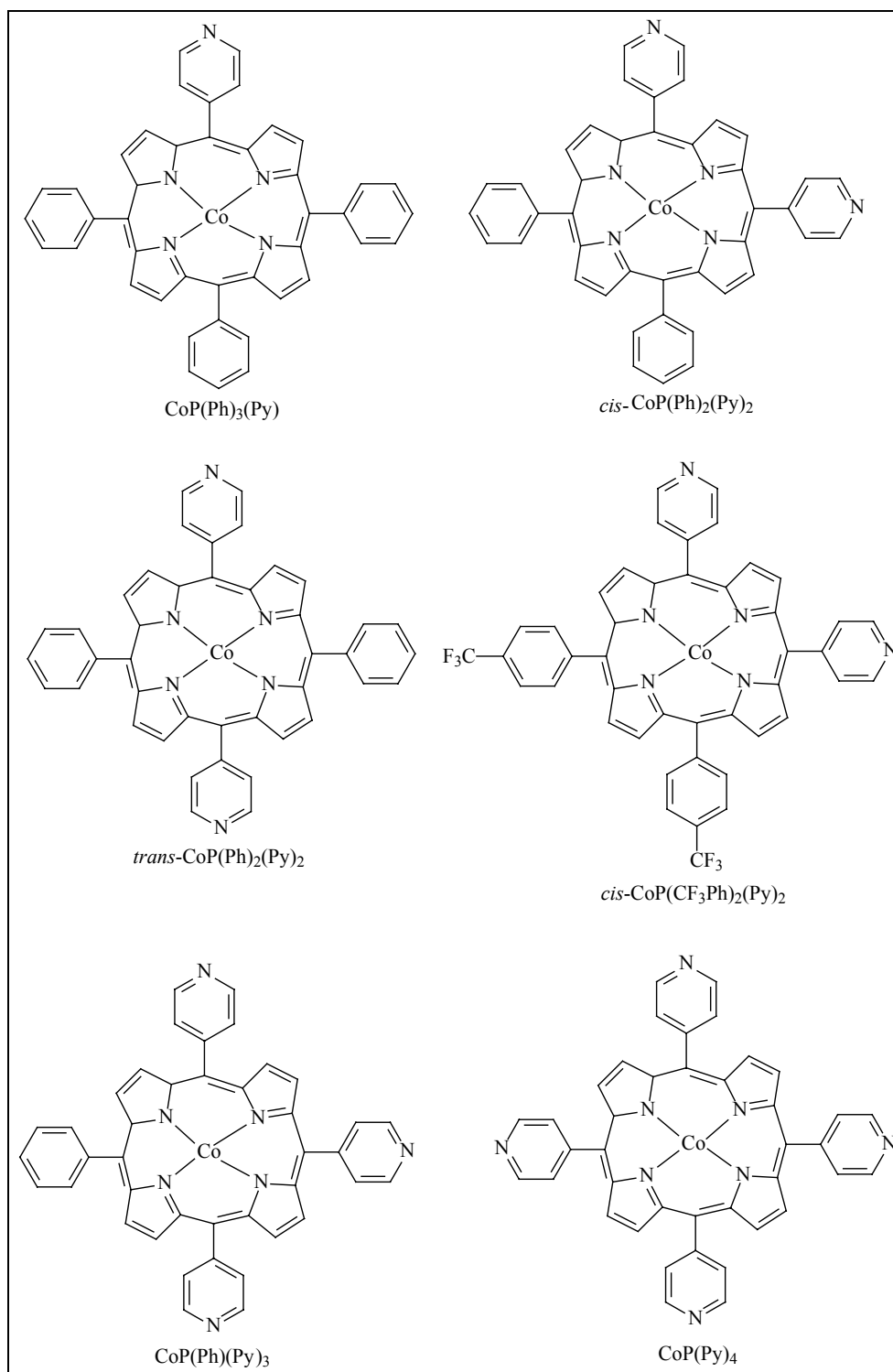


Figura 1.10. Estruturas das porfirinas de cobalto(II).¹⁹

Foi observado, para essa série de porfirinas, que são necessários três ou quatro grupos de pentaaminrutênio coordenados à porfirina para que ocorra a redução tetraeletrônica de O_2 para H_2O . Foi estabelecido que porfirinas que contêm um ou dois grupos $[Ru(NH_3)_5]^{2+}$ contribuem somente com dois elétrons formando H_2O_2 , enquanto que aquelas que possuem três ou quatro cátions $[Ru(NH_3)_5]^{2+}$ produzem fundamentalmente H_2O e uma pequena quantidade de H_2O_2 , portanto contribuindo com quatro elétrons na redução do O_2 .

Araki e colaboradores utilizaram também a 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina (Figura 1.7) como precursora para a formação da porfirina tetrametalada $\{CoTPyP[RuCl(bipy)_2]_4\}^{4+}$ como sensor em eletrodos de metal ou carbono vítreo, para a determinação de íons nitrito, sulfito, dopamina e ácido ascórbico^{24,26,27}. O eletrodo modificado foi obtido dissolvendo-se a porfirina de cobalto tetrametalada em metanol e transferindo-a para a superfície do eletrodo. Com a evaporação do solvente, observa-se a formação de um filme muito aderente, homogêneo e estável ao ar.

1.3. Sensores Amperométricos

Independente da maneira pela qual o eletrodo é modificado, o importante é a sua seletividade e sensibilidade para um determinado analito. A determinação de diversos analitos vem despertando o interesse dos pesquisadores, em particular a determinação das catecolaminas, já que estas se constituem, em sua maioria, em importantes neurotransmissores do Sistema Nervoso Central (tais como dopamina e noradrenalina), o que justifica a necessidade de intensas pesquisas para o desenvolvimento de novos métodos eficientes e seletivos de determinação para estas espécies.

Filmes ultrafinos de TiO_2 em eletrodos de grafite têm sido utilizados como sensores voltamétricos para a determinação simultânea de dopamina e ácido ascórbico³¹. A Figura 1.11 mostra o voltamograma cíclico com o eletrodo modificado com o filme de TiO_2 antes e depois da adição de dopamina.

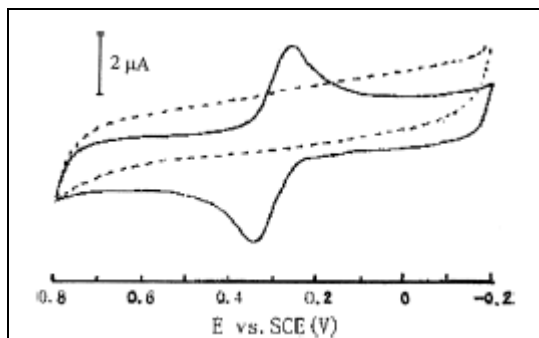


Figura 1.11. Voltamograma cíclico de 2×10^{-4} mol.L⁻¹ de dopamina (linha sólida) e do branco (linha tracejada) utilizando eletrodo modificado com TiO₂. $v = 50$ mV/s³¹.

Observa-se na Figura 1.12 que, antes de adicionar dopamina, nenhum processo foi observado para o eletrodo modificado com o filme de TiO₂, mostrando que não é necessário existir um processo do filme para que o mesmo seja eficiente na determinação deste analito.

Monocamadas eletroativas também têm sido utilizadas para a determinação de catecolaminas^{32,33}. Raj e Ohsaka³² desenvolveram um eletrodo modificado com um macrociclo contendo níquel carregado positivamente para a determinação de dopamina e ácido ascórbico. A molécula imobilizada na superfície do eletrodo está mostrada abaixo:

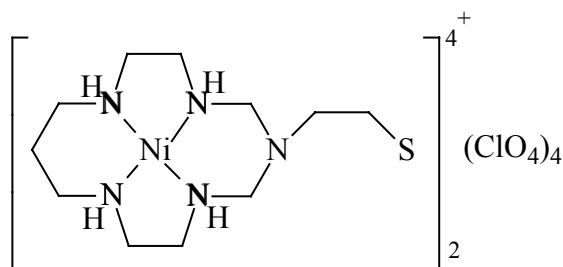


Figura 1.12. Estrutura do complexo de níquel (II)³².

Para este eletrodo, Raj e Ohsaka utilizaram a técnica de voltametria de onda quadrada para a determinação simultânea de ácido ascórbico e dopamina (Figura 1.13).

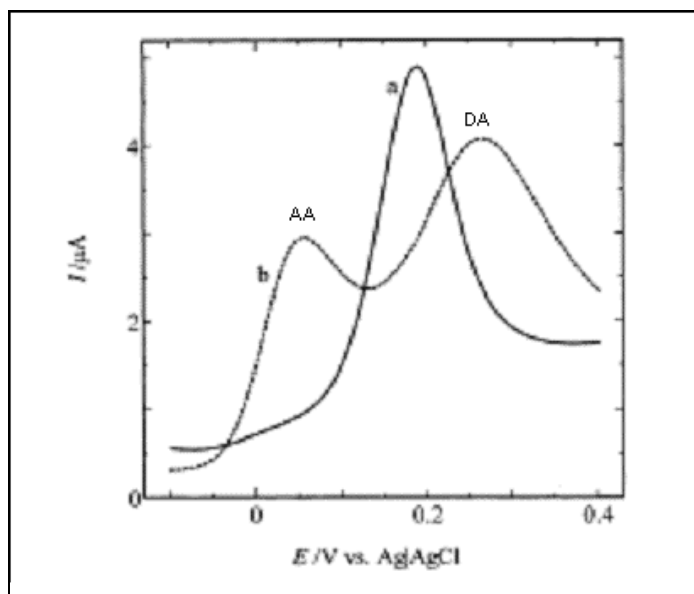
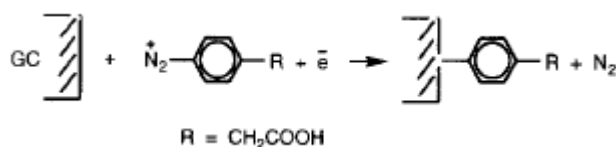


Figura 1.13. Voltametria de onda quadrática obtida para a oxidação de DA e AA ($0,15 \text{ mmol.L}^{-1}$) para (a) eletrodo limpo e (b) eletrodo modificado em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de tampão fosfato ($\text{pH} = 7,2$). Amplitude 25 mV ; Freqüência: 15 Hz ³².

Pode-se observar na Figura 1.13 que o eletrodo modificado separou os processos da dopamina e do ácido ascórbico, enquanto que no eletrodo não-modificado os processos se sobrepõem, sendo impossível a determinação das concentrações individuais dos analitos. Além disso, a oxidação catalítica do AA (ácido ascórbico) pela DA (dopamina) oxidada aumenta a corrente de pico de oxidação da DA. Com o eletrodo modificado este efeito não foi observado.

Por se tratar da utilização de monocamadas, o processo de adsorção tem o revés de se desorver. A modificação de eletrodos por ligação covalente é uma técnica que elimina ou minimiza tal processo, revelando-se uma alternativa viável para a confecção de sensores eletroquímicos para a determinação de dopamina e ácido ascórbico ³⁴. Ownard e colaboradores ³⁴ modificaram um eletrodo de carbono por ligação covalente, como mostra o esquema abaixo:



A modificação do eletrodo foi comprovada utilizando um composto eletroquimicamente ativo ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) como probe, como mostra a Figura 1.14. Nesta figura pode-se observar que o processo do composto probe desaparece totalmente após a modificação, mostrando que toda a superfície ativa do eletrodo foi modificada. Este eletrodo foi confeccionado na forma de ultra-microeletrodo e

utilizado para a determinação simultânea de dopamina e ácido ascórbico, mostrando-se reprodutível e estável, podendo ser empregado para o monitoramento *in vivo* de neurotransmissores.

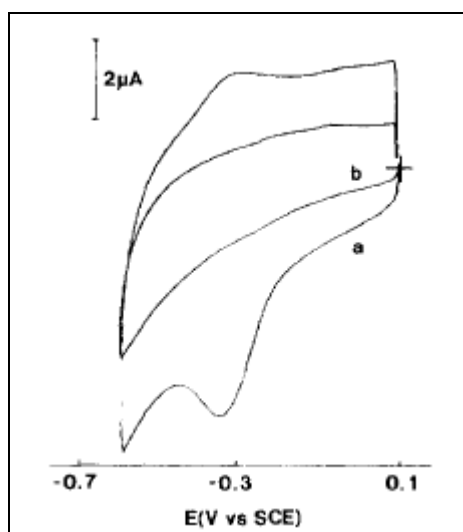


Figura 1.14. Voltamograma cíclico de 6 μmol.L⁻¹ de [Ru(NH₃)₆]³⁺ utilizando eletrodo de carbono vítreo não modificado (a) e modificado (b) ³⁴.

Os processos de modificação por *dip-coating*, *self-assembled monolayer* e ligação covalente apresentam vantagens e desvantagens. Estas últimas consistem, por exemplo, no diminuto tempo de vida dos eletrodos. Em alguns dos casos, a dificuldade encontrada foi a solubilidade do filme no eletrólito suporte utilizado^{24,26}. Para minimizar o efeito desta solubilidade utilizam-se outras maneiras de mobilização de espécies no eletrodo, como por exemplo, a eletropolimerização^{35 - 43}, na qual a quantidade de matéria depositada no eletrodo é controlada pela quantidade de carga durante o processo de eletropolimerização oxidativa ou redutiva.

Microeletrodos quimicamente modificados têm sido preparados através da eletrodeposição de níquel hexacianoferrato(II-III) em um eletrodo de microdisco de platina⁴⁴ para a determinação de dopamina. Na Figura 1.15 observa-se o voltamograma da dopamina utilizando este tipo de eletrodo modificado.

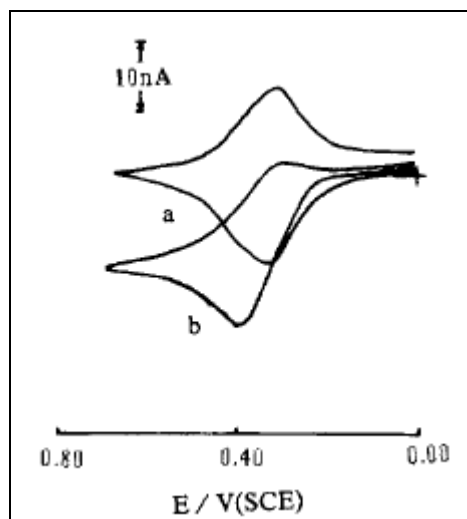
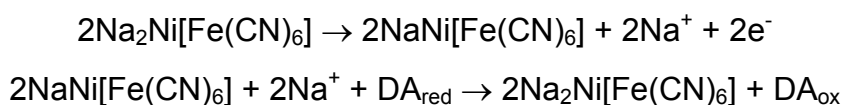


Figura 1.15. Voltamograma cíclico da dopamina utilizando eletrodo modificado com $\text{Na}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{NaNi}[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Pt}$ em tampão fosfato (pH 7,0), onde: (a) antes e (b) depois da adição de $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de dopamina⁴⁴.

O aumento da corrente anódica mostra claramente que o eletrodo modificado eletrocataliza a oxidação de dopamina e que a dopamina penetra através do filme promovendo a seguinte reação:



Este eletrodo permite determinar a dopamina na faixa de $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e elimina o efeito de polimerização da dopamina na superfície do eletrodo.

A modificação de eletrodos através da polimerização de espécies orgânicas também tem sido utilizada para a determinação de dopamina e ácido ascórbico^{45,46}. Yu e Chen⁴⁵ polimerizaram o ácido glutâmico em carbono vítreo e utilizaram-no para a determinação de ácido ascórbico e dopamina. A Figura 1.16 mostra o voltamograma cíclico do ácido ascórbico utilizando eletrodo modificado e eletrodo limpo. Observa-se um aumento na corrente e um deslocamento de potencial com a utilização do eletrodo modificado.

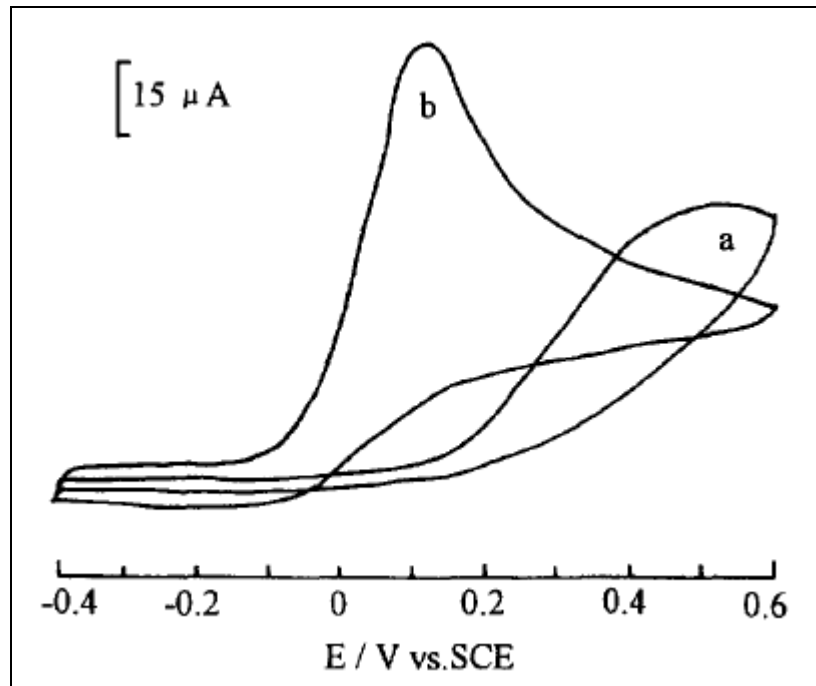


Figura 1.16. Voltamograma cíclico de 1mmol.L^{-1} de AA para (a) eletrodo limpo e (b) eletrodo modificado com poli-ácido glutâmico em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH = 7). $V = 100\text{mV/s}^{45}$.

Este deslocamento de potencial propiciou a determinação simultânea de AA e DA, como mostra a Figura 1.17. O eletrodo de carbono vítreo não distingue os processos do AA e da DA, enquanto que no eletrodo modificado a separação dos processos foi de 110mV . Utilizando amperometria hidrodinâmica obteve-se linearidade de corrente na faixa de $1,2 \times 10^{-7}$ a $2,5 \times 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$ para o AA, com limite de detecção de $4,9 \times 10^{-8}\text{mol.L}^{-1}$.

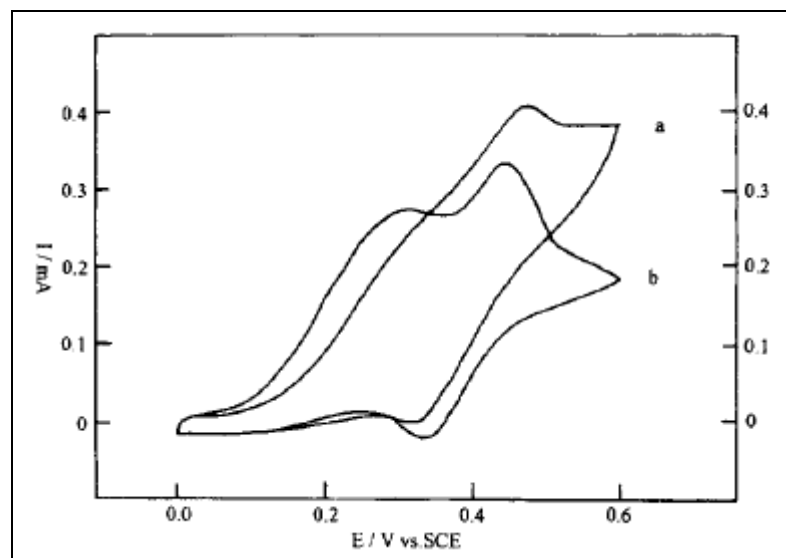


Figura 1.17. Voltamograma cíclico de $1,5\text{mmol.L}^{-1}$ de DA e AA para (a) eletrodo limpo e (b) eletrodo modificado⁴⁵.

Filmes de Langmuir-Blodgett também são utilizados para a modificação de eletrodo. Monocamadas de três novos derivados de biferroceno (BiFc) contendo grupos carbonil α,β - insaturados (Figura 1.18) foram estudadas e uma monocamada de Langmuir foi obtida na superfície da subfase⁴⁷. Para a obtenção de um bom filme Langmuir-Blodgett foi adicionado um ácido graxo na subfase. O filme pode ser transferido facilmente para o substrato hidrofílico formando um filme do tipo Y. O filme formado em ITO foi utilizado para a detecção da reação redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

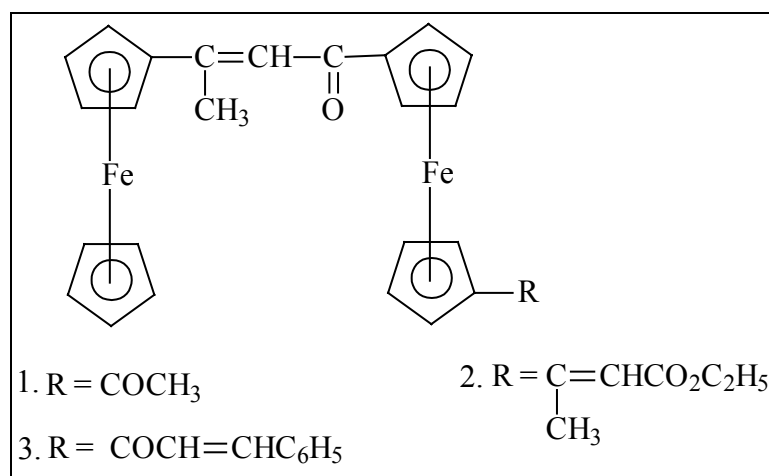


Figura 1.18. Estruturas de derivados de biferroceno⁴⁷.

A Figura 1.19 mostra o voltamograma cíclico da reação redox de 1 mol.L^{-1} de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de solução de KCl no eletrodo limpo (ITO) e no eletrodo modificado

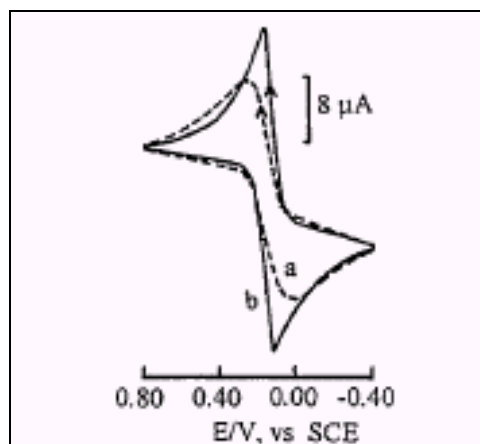


Figura 1.19. Voltamograma cíclico de 1 mol.L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$: (a) ITO, (b) eletrodo modificado com BiFc1. Velocidade de varredura = 20 mV/s ⁴⁷.

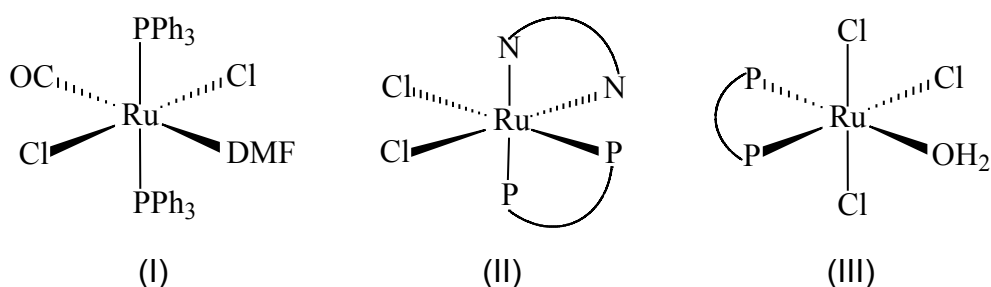
A Tabela 1.1 apresenta os resultados dos três derivados de biferroceno. Pelos valores de ΔE_p observa-se um menor valor quando utilizado o eletrodo modificado, quando comparado com o eletrodo limpo.

Tabela 1.1 Resultados eletroquímicos da reação do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ no eletrodo de ITO modificado ($v = 20 \text{ mV/s}$)⁴⁷

Substrato	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)
ITO	0,31	0,02	290	15,19	15,44
ITO/BiFc1	0,25	0,13	120	24,15	22,66
ITO/BiFc2	0,30	0,07	230	21,67	21,41
ITO/BiFc3	0,26	0,12	140	23,65	22,42

1.4. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar diferentes porfirinas polirutenadas, utilizando como precursores a porfirina 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina (Figura 1.1) e os seguintes complexos periféricos:



(onde: N-N = bipyridina; P-P = 1,4-bis(difenilfosfina)butano; PPh₃ = trifenilfosfina)

Será observada a reação da porfirina (Figura 1.7) com cada um destes complexos, de modo a promover a formação das porfirinas polirutenadas (Figura 1.20). Estas terão como metal interno ao macrociclo porfirínico os seguintes metais: Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II). Estes metais foram selecionados pela sua importância já constatada na química de porfirinas, mas agora serão associados ao rutênio em forma de complexos fosfínicos periféricos. Este estudo possibilitará o entendimento da maneira com que esses metais afetarão os complexos periféricos.

Estes complexos periféricos foram escolhidos por apresentarem algumas características interessantes:

1) A principal delas seria a de possuir um ligante lábil para a possível coordenação do nitrogênio piridínico da porfirina;

2) Nos complexos (I) e (II) os rutênios possuem estados de oxidação (2+), sendo possível a sua caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

3) A porfirina resultante da reação com o complexo (II) será catiônica, podendo ser utilizada para a formação de filmes laminares (utilizando um contra íon adequado) para a possível utilização deste novo eletrodo como sensor eletroquímico.

4) A porfirina resultante da reação com o complexo (III) pode ser eletropolimerizada para a obtenção de eletrodos modificados.

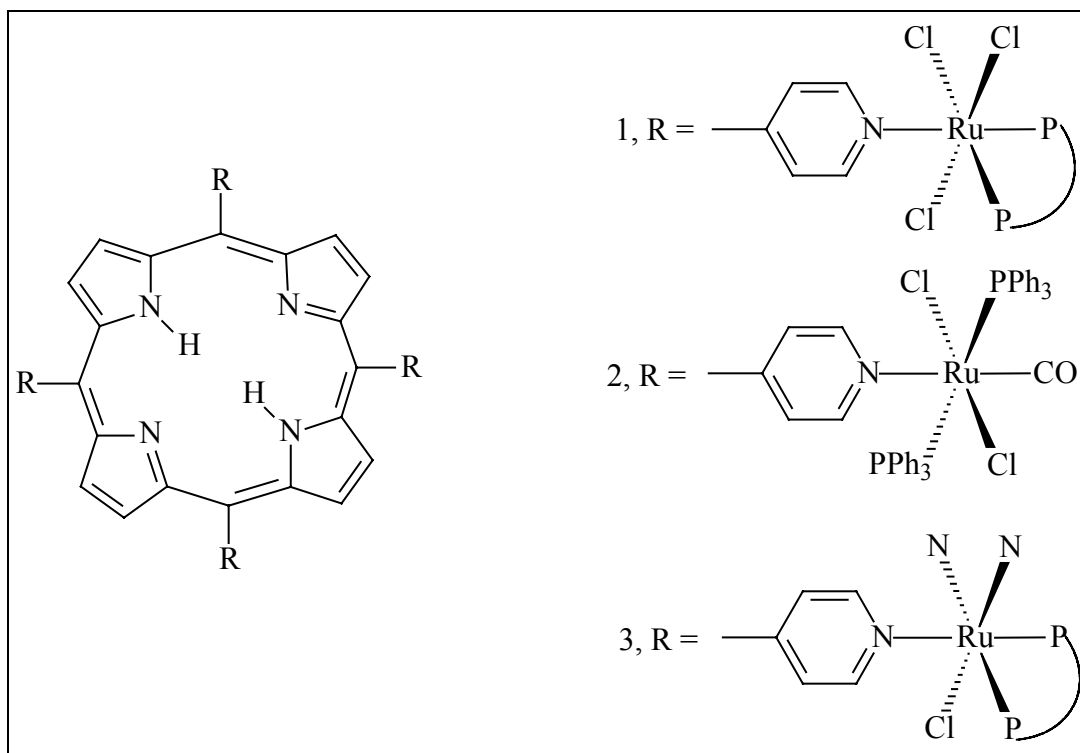


Figura 1.20. Estrutura das porfirinas polirutenadas

Este trabalho também tem como objetivo obter filmes auto-montados de Langmuir e Langmuir-Blodgett para a porfirina $\{H_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$, sob a superfície de ITO.

Outro objetivo será a obtenção de eletrodos modificados com a porfirina $\{\text{Co}^{(II)}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ em eletrodo de carbono vítreo para a determinação de alguns analitos de interesse, tais como: hidroquinona, catecol, dopamina, paracetamol, 1,4-benzoquinona e ácido ascórbico, cujas estruturas químicas estão descritas na Figura 1.21. A determinação de alguns analitos poderá ser realizada também em amostras reais, dependendo da resposta apresentada por eles na utilização do eletrodo proposto.

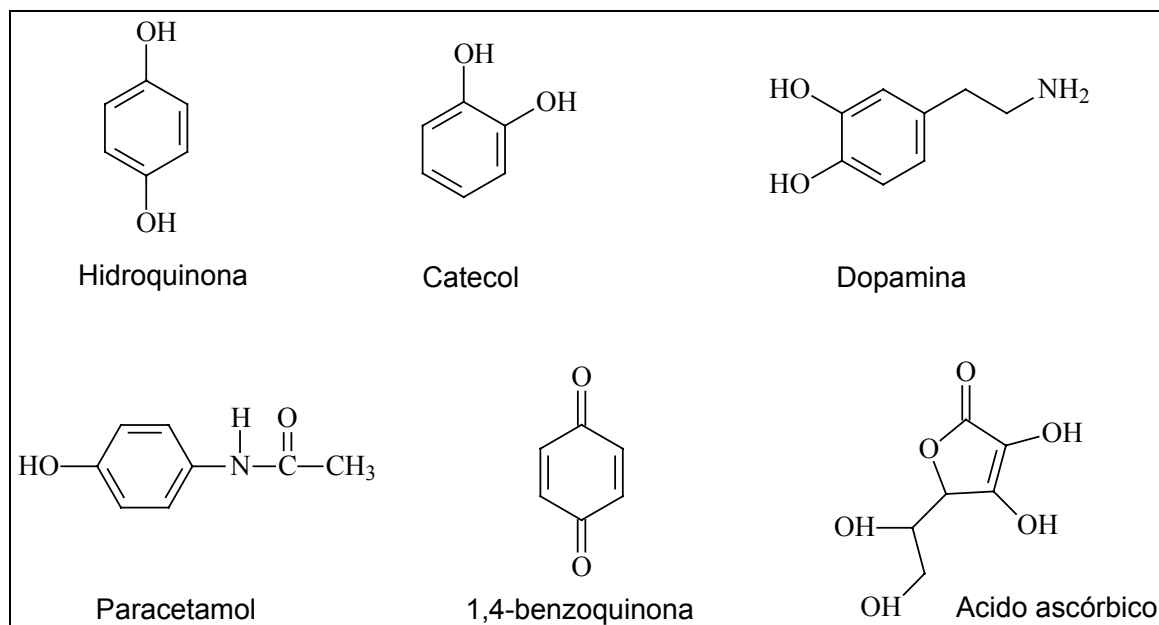


Figura 1.21. Estrutura dos analitos de interesse

A obtenção dos filmes foi fundamentada por estudos já realizados no Laboratório de Estrutura e Reatividade de Complexos Inorgânicos (LERCI – UFSCar)⁴⁸, que demonstraram a reação da 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina (I) com o aqua complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)], produzindo a porfirina polimetalada {H₂TPyP[RuCl₃(dppb)]₄} (também com cobalto e zinco no interior do anel macrociclo). Tal porfirina pode sofrer uma eletropolimerização redutiva, formando um filme contendo complexos de rutênio de valência mista na superfície do eletrodo como platina, carbono vítreo ou ITO. Esta proposta de eletropolimerização é fundamentada no conhecimento do comportamento eletroquímico do aqua complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)], que apresenta a formação do complexo binuclear de valência mista [Ru₂Cl₅(dppb)₂] durante a voltametria cíclica⁴⁹. Esta é sem dúvida uma nova forma de modificar eletrodos, diferentes das descritas até aqui na literatura que seja de nosso conhecimento.

A porfirina de cobalto foi escolhida em função da eficiência deste metal em eletrocatalise, já demonstrada em diversos trabalhos descritos na literatura^{23,29,30}.

Utilizando-se o mesmo processo de modificação do eletrodo, pretende-se também imobilizar a porfirina {H₂-TPyP[RuCl₃(dppb)]₄} com o intuito de desenvolver um sensor para medidas de potencial hidrogeniônico (pH), como uma possível alternativa para o já conhecido eletrodo de vidro.

PARTE EXPERIMENTAL

1.5. Solventes

Todos os solventes utilizados foram tratados pelos métodos descritos na literatura⁵⁰ com principal atenção na retirada de água do solvente.

1.6. Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes:

- 5,10,15,20-tetra(piridil)porfirina comercial (Aldrich) sem purificação prévia.
- acetato de cobalto(II) tetrahidratado comercial (Merck) sem purificação prévia.
- acetato de níquel(II) tetrahidratado comercial (Synth) sem purificação prévia.
- acetato de cobre(II) monohidratado comercial (Synth) sem purificação prévia.
- acetato de Zinco(II) comercial (Synth) sem purificação prévia.
- tricloreto de rutênio comercial (Aldrich) sem purificação prévia.

1.7. Atmosfera inerte

Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera inerte de argônio, de procedência *White Martins* ou *Aga do Brasil*.

Para a purificação do argônio foram seguidas as etapas: o argônio foi primeiramente passado em uma coluna de sílica gel, em seguida em uma coluna de cloreto de cálcio e, finalmente, em uma coluna de catalisador do tipo BTS – R 3-11 da Fluka Chemika.

1.8. Equipamentos e técnicas experimentais

1.8.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Bomem série MB.

As amostras foram diluídas em iodeto de céσιο ou brometo de potássio para a confecção de pastilhas. A região de comprimento de onda utilizada foi entre 200-4000 cm^{-1} quando utilizado iodeto de céσιο e de 400-4000 cm^{-1} quando utilizado brometo de potássio.

1.8.2. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível e infravermelho-próximo

Os espectros de absorção na região do ultravioleta/visível foram obtidos em um espectrofotômetro de marca Hewlett Packard modelo 8452 e quando houve necessidade da utilização da região do infravermelho-próximo utilizou-se o espectrofotômetro de marca Varian modelo carry 500. Em ambos os equipamentos foram utilizados cubetas de quartzo com caminho ótico de 1,00 cm quando para experimentos em solução. Para a obtenção dos espectros dos filmes utilizou-se um acessório do equipamento de marca Varian.

1.8.3. Análise elementar

Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos compostos em estudo foram determinados utilizando-se o equipamento do modelo EA 1108 da Fison do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos e o equipamento de modelo 240 da Perkin – Elmer, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

1.8.4. Titulações potenciométricas

As leituras dos potenciais foram realizadas usando o eletrodo modificado com o filme e um eletrodo de referência de Ag/AgCl Analion[®] mod. R684 com eletrólito interno de KCl 1,0 mol.L^{-1} e ponte salina contendo soluções de NaNO_3 1,0 mol.L^{-1} , conectados a um pH-metro da Micronal[®] mod. B375 com precisão $\pm 0,1\text{mV}$. Para efeito de comparação, foi utilizado um eletrodo de vidro combinado (EVC) da Analion[®] mod. V620, o qual foi calibrado previamente com soluções

tampões de mesma força iônica das soluções de trabalho. As medidas potenciométricas foram feitas em uma célula de vidro com camisa para circulação de água de um termocirculador de água da Quimis[®], a 25 ± 1 °C.

1.8.5. Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando-se o equipamento de marca BAS modelo 100B.

Os experimentos para observação do comportamento eletroquímico em solução foram realizados em uma célula eletroquímica de 3 mL, com camisa para a circulação de água e tampa de PVC. Os eletrodos utilizados foram: eletrodo de trabalho (Platina), contra-eletrodo (Platina) e eletrodo de referência (Ag/AgCl). O eletrólito suporte utilizado foi o perclorato de tetrabutilamonio (PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) em diclorometano.

Para obtenção dos filmes através de voltametria cíclica, foi utilizado o seguinte procedimento: montou-se uma célula eletroquímica (10,0 mL) utilizando-se como eletrólito suporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (HTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), com os eletrodos de trabalho (carbono vítreo circular com diâmetro de 0,3 mm), contra-eletrodo (platina) e o de referência (Ag/AgCl). Em seguida, adicionou-se a porfirina polimetálica derivada do aqua complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] ($1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Iniciou-se, então, a voltametria cíclica (partindo-se do potencial de repouso para a região anódica) em uma faixa de potencial previamente conhecida (-0,4 – 1,0 V) por seis ciclos com uma velocidade de varredura de 100 mV/s. Durante esse processo observou-se um aumento da corrente de pico. É importante que o processo de voltametria cíclica sempre termine na região catódica para a obtenção do filme polimérico na superfície do eletrodo, para que a espécie aderida na superfície do eletrodo mantenha-se em sua forma reduzida. Este procedimento foi utilizado para obtenção do eletrodo modificado como sensor eletroquímico.

1.9. Obtenção dos filmes de Langmuir-Blodgett

Monocamadas de Langmuir da $\{H_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ foram obtidas espalhando-se uma solução da porfirina em clorofórmio sobre a subfase aquosa em

uma cuba de Langmuir (KSV 5000). Após 15 minutos (tempo suficiente para a evaporação do clorofórmio), iniciou-se a compressão com velocidade da barreira de 20 mm.min⁻¹. A transferência do filme de Langmuir para um substrato sólido (ITO) foi obtida sob pressão de 30 mN.m⁻¹. A velocidade de imersão do substrato foi de 3 mm.min⁻¹, com tempo de espera de 5 minutos após cada imersão. Todos os filmes foram obtidos à temperatura de 22°C.

1.10. Síntese dos precursores

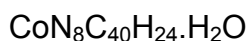
1.10.1. Procedimento geral para a inserção do metal no anel porfirínico⁵¹

Dissolveu-se a porfirina 0,250 g ($4,04 \times 10^{-4}$ mol) da 5,10,15,20-tetra(piridil)porfirina na mistura de 20mL de ácido acético glacial e 20 mL de dimetilformamida (DMF) e elevou-se a temperatura até o refluxo. O sal do metal correspondente (2,5 vezes em mols a quantidade da porfirina base-livre) foi adicionado lentamente durante uma hora. Deixou-se sob refluxo por mais uma hora, totalizando duas horas de reação. A reação foi acompanhada por espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta/visível e por cromatografia em camada delgada. Em seguida resfriou-se a solução com banho de gelo e adicionou-se água gelada para a obtenção de um sólido, o qual foi filtrado, lavado com água para a remoção do excesso do sal do metal e seco a vácuo. Quando necessário o produto foi purificado por cromatografia em coluna utilizando alumina como fase estacionária e a mistura de solventes: clorofórmio (95%) / metanol (5%) como eluente.

1.10.2. Síntese da porfirina Co^(II)-TPyP

Utilizando o procedimento geral para metalação da porfirina refluxou-se 0,250 g ($4,04 \times 10^{-4}$ mol) da 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina com 0,251 g ($1,1 \times 10^{-3}$ mol) de acetato de cobalto(II). Não foi necessária uma purificação por cromatografia em coluna.

Rendimento:68% (0.185 g)

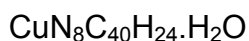


Exp.(Calc.): %C = 71,09 (69,06); %H = 4,17 (4,06); %N = 16,27 (16,11)

1.10.3. Síntese da porfirina Cu^(II)-TPyP

Utilizando o procedimento geral para metalação da porfirina, refluxou-se 0,300 g ($4,84 \times 10^{-4}$ mol) da 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina com 0,306 g ($1,21 \times 10^{-3}$ mol) de acetato de cobre(II). Não foi necessária uma purificação por cromatografia em coluna.

Rendimento: 89% (0,293)

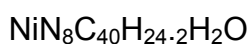


Exp.(Calc.): %C = 69,04 (68,81); %H = 3,46 (3,75); %N = 15,12 (16,05)

1.10.4. Síntese da porfirina Ni^(II)-TPyP

Utilizando o procedimento geral para metalação da porfirina refluxou-se 0,250 g ($4,04 \times 10^{-4}$ mol) da 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina com 0,254 g ($1,01 \times 10^{-3}$ mol) de acetato de níquel(II). Não foi necessária uma purificação por cromatografia em coluna.

Rendimento: 94% (0,272 g)

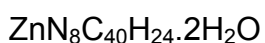


Exp.(Calc.): %C = 67,87 (67,53); %H = 3,64 (3,97); %N = 14,98 (15,75)

1.10.5. Síntese da porfirina Zn^(II)-TPyP

Utilizando o procedimento geral para metalação da porfirina refluxou-se 0,216 g ($3,5 \times 10^{-4}$ mol) da 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina com 0,173 g ($8,7 \times 10^{-4}$ mol) de acetato de zinco(II). Não foi necessária uma purificação por cromatografia em coluna.

Rendimento: 92% (0,238 g)



Exp.(Calc.): %C = 67,67 (66,99); %H = 4,07 (3,93); %N = 15,29 (15,60)

1.10.6. Síntese do *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)]⁵²

Dissolveu-se 1,0 g (0,61 mmol) do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₃]⁵³ em aproximadamente 25 mL de metanol e borbulhou-se gás cloro gerado a partir da reação do ácido clorídrico com permanganato de potássio até a obtenção de um sólido vermelho intenso, que em seguida foi filtrado, lavado com éter etílico e seco a vácuo.

Rendimento: 73% (0,58 g)

1.10.7. Síntese do [RuCl₂(CO)(DMF)(PPh₃)₂]⁵⁴

Dissolveu-se (200 mg, 2,08x10⁻⁴ mol) do catalizador [RuCl₂(PPh₃)₃] em 5 mL de DMF e borbulhou-se monóxido de carbono gerado a partir da reação do ácido fórmico com ácido sulfúrico sob atmosfera inerte até a obtenção de um sólido amarelo que foi filtrado, lavado com éter etílico e seco a vácuo.

Rendimento: 95% (0.145 g)

1.10.8. Síntese do *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppb)]⁵⁵

O ligante 2,2'-bipiridina (0,04 g; 0,3 mmol) e o complexo de partida [Ru₂Cl₄(dppb)₃] (0,09 g; 0,06 mmol) foram dissolvidos em benzeno (10 mL) e a solução foi refluxada por 48 horas sob atmosfera de argônio e agitação magnética. Logo após o precipitado vermelho opaco foi filtrado, lavado com benzeno desaerado e seco a vácuo.

Rendimento 85 %.

1.11. Síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)]

1.11.1. Procedimento geral para síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)]

Dissolveu-se a TPyP ou da sua derivada metalada (Co^(II)-TPyP, Ni^(II)-TPyP, Cu^(II)-TPyP ou Zn^(II)-TPyP) na mistura de solventes clorofórmio (95%) / metanol (5%) e adicionou-se o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] na proporção de 1:4,1 respectivamente e deixou-se sob agitação em atmosfera inerte por quatro horas. Em seguida, reduziu-se o volume em 90% e adicionou-se éter etílico para a obtenção de um sólido que foi filtrado, lavado com éter etílico e seco a vácuo. Para a retirada do pequeno excesso do *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)], dissolveu-se o material obtido em um pequeno volume de diclorometano, já que este complexo é pouco solúvel neste solvente. Em seguida, filtrou-se. O filtrado foi recolhido e evaporado em 90% do seu volume, e adicionou-se éter etílico para a obtenção de um precipitado que foi filtrado, lavado com éter e seco a vácuo.

1.11.2. Síntese da {TPyP[RuCl₃(dppb)]₄}

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)], reagiu-se 15 mg ($2,24 \times 10^{-5}$ mol) da TPyP com 65 mg ($9,94 \times 10^{-5}$ mol) do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)].

Rendimento: 84 % (0,0642 g)

Ru₄Cl₁₂P₈N₈C₁₅₂H₁₃₈

Exp.(Calc.): %C = 57,43 (57,88); %H = 4,41 (4,41); %N = 3,58 (3,55)

1.11.3. Síntese da $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ reagiu-se 6 mg ($8,88 \times 10^{-6}$ mol) da $\text{Co}^{\text{III}}\text{-TPyP}$ com 23,1 mg ($3,55 \times 10^{-5}$ mol) do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$.

Rendimento: 74% (0.021 g)

$\text{CoRu}_4\text{Cl}_{12}\text{P}_8\text{N}_8\text{C}_{152}\text{H}_{138}$

Exp.(Calc.): %C = 56,73 (56,85); %H = 4,29 (4,27); %N = 3,46 (3,49)

1.11.4. Síntese da $\{\text{Ni}^{\text{II}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ reagiu-se 15 mg ($2,20 \times 10^{-5}$ mol) da $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-TPyP}$ com 58 mg ($9,04 \times 10^{-5}$ mol) do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$.

Rendimento: 92 % (0,0652 g)

$\text{NiRu}_4\text{Cl}_{12}\text{P}_8\text{N}_8\text{C}_{152}\text{H}_{138} \cdot 2\text{CHCl}_3$

Exp.(Calc.): %C = 53,19 (53,59); %H = 4,09 (4,09); %N = 2,87 (3,25)

1.11.5. Síntese da $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ reagiu-se 15 mg ($2,20 \times 10^{-5}$ mol) da $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-TPyP}$ com 64 mg ($9,92 \times 10^{-5}$ mol) do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$.

Rendimento: 91 % (0,0645 g)

$\text{CuRu}_4\text{Cl}_{12}\text{P}_8\text{N}_8\text{C}_{152}\text{H}_{138}$

Exp.(Calc.): %C = 56,25 (56,77); %H = 4,23 (4,26); %N = 3,27 (3,48)

1.11.6. Síntese da $\{Zn^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do *mer*- $[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$ reagiu-se 10 mg ($1,466 \times 10^{-5}$ mol) da $Zn^{(II)}-TPyP$ com 39,0 mg ($6,01 \times 10^{-5}$ mol) do complexo *mer*- $[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$.

Rendimento: 66 % (0,031 g)

$ZnRu_4Cl_{12}P_8N_8C_{152}H_{138}$

Exp.(Calc.): %C = 55,07 (56,74); %H = 4,27 (4,26); %N = 3,32 (3,48)

1.12. Síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do $[RuCl_2(CO)(DMF)(PPh_3)_2]$

1.12.1. Procedimento geral para síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do $[RuCl_2(CO)(DMF)(PPh_3)_2]$

Reagiu-se a TPyP adquirida da Aldrich ou a sua derivada metalada ($Co^{(II)}-TPyP$, $Ni^{(II)}-TPyP$, $Cu^{(II)}-TPyP$ ou $Zn^{(II)}-TPyP$) com o complexo $[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2(DMF)]$ em diclorometano na proporção de 1:4,1 respectivamente sob atmosfera de argônio por quatro horas. Em seguida, reduziu-se o volume em aproximadamente 90% e adicionou-se éter etílico para a obtenção de sólidos roxos o qual foi filtrado, lavado com éter etílico e seco a vácuo.

1.12.2. Síntese da $\{TPyP[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2]_4\}$

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do $[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2(DMF)]$ reagiu-se 20 mg ($3,23 \times 10^{-5}$ mol) da TPyP com 95 mg ($1,29 \times 10^{-4}$ mol) do complexo $[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2(DMF)]$ em 20 mL de diclorometano.

Rendimento: 64% (0.070 g)

$Ru_4Cl_8O_4N_8P_8C_{188}H_{146}$

Exp.(Calc.): %C = 62,68 (63,71); %H = 4,33 (4,24); %N = 3,72 (3,23)

1.12.3. Síntese da $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ reagiu-se 5 mg ($7,4 \times 10^{-6}$ mol) da $\text{Co}^{\text{III}}\text{-TPyP}$ com 21,7 mg ($2,96 \times 10^{-5}$ mol) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em 20 mL de diclorometano.

Rendimento: 65% (0,017 g)

$\text{CoRu}_4\text{Cl}_8\text{O}_4\text{N}_8\text{P}_8\text{C}_{188}\text{H}_{144} \cdot \text{CHCl}_3$

Exp.(Calc.): %C = 60,72 (61,47); %H = 3,90 (3,96); %N = 3,47 (3,03)

1.12.4. Síntese da $\{\text{Ni}^{\text{III}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ reagiu-se 15 mg ($2,22 \times 10^{-5}$ mol) da $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-TPyP}$ com 66,9 mg ($9,10 \times 10^{-5}$ mol) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em 20 mL de diclorometano.

Rendimento: 78% (61 mg)

$\text{NiRu}_4\text{Cl}_8\text{O}_4\text{N}_8\text{P}_8\text{C}_{188}\text{H}_{144}$

Exp.(Calc.): %C = 62,79 (63,19); %H = 3,95 (4,06); %N = 3,60 (3,14)

1.12.5. Síntese da $\{\text{Cu}^{\text{III}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ reagiu-se 15 mg ($2,20 \times 10^{-5}$ mol) da $\text{Cu}^{\text{III}}\text{-TPyP}$ com 66,5 mg ($9,04 \times 10^{-5}$ mol) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$ em 20 mL de diclorometano.

Rendimento: 92% (71 mg)

$\text{CuRu}_4\text{Cl}_8\text{O}_4\text{N}_8\text{P}_8\text{C}_{188}\text{H}_{144} \cdot \text{CHCl}_3$

Exp.(Calc.): %C = 6,59 (61,39); %H = 4,02 (3,95); %N = 3,33 (3,03)

1.12.6. Síntese da $\{Zn^{(II)}-TPyP[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2]_4\}$

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do $[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2(DMF)]$ reagiu-se 10 mg ($1,47 \times 10^{-5}$ mol) da $Zn^{(II)}-TPyP$ com 43,1 mg ($5,86 \times 10^{-5}$ mol) do complexo $[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2(DMF)]$ em 20 mL de diclorometano.

Rendimento: 36,10% (19 mg)

$CuRu_4Cl_8O_4N_8P_8C_{188}H_{144} \cdot CHCl_3$

Exp.(Calc.): %C = 59,40 (61,36); %H = 3,98 (3,95); %N = 3,14 (3,03)

1.13. Síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do *cis*- $[RuCl_2(bipy)(dppb)]$

1.13.1. Procedimento geral para síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do *cis*- $[RuCl_2(bipy)(dppb)]$

Dissolveu-se a TPyP ou a sua derivada metalada ($Co^{(II)}-TPyP$, $Ni^{(II)}-TPyP$, $Cu^{(II)}-TPyP$ ou $Zn^{(II)}-TPyP$) na mistura de solventes clorofórmio (95%) / metanol (5%) e adicionou-se o complexo *cis*- $[RuCl_2(bipy)(dppb)]$ e deixou-se sob agitação em atmosfera inerte por quatro horas. Adicionou-se então NH_4PF_6 para trocar o contra íon. Em seguida, reduziu-se o volume em 90% e adicionou-se éter etílico para a obtenção de um sólido que foi filtrado, lavado com água e éter etílico e seco a vácuo.

1.13.2. Síntese da $\{TPyP[RuCl(bipy)(dppb)]_4\}(PF_6)_4$

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do *cis*- $[RuCl_2(bipy)(dppb)]$ reagiu-se 15 mg ($2,42 \times 10^{-5}$ mol) da TPyP com 75 mg ($9,94 \times 10^{-5}$ mol) do complexo *cis*- $[RuCl_2(bipy)(dppb)]$.

Rendimento: 88 % (86 mg)

$Ru_4Cl_4N_{16}P_{12}F_{24}C_{192}H_{172}$

Exp.(Calc.): %C = 56,89 (56,59); %H = 4,49 (4,20); %N = 5,96 (5,50)

1.13.3. Síntese da $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$ reagiu-se 15 mg ($2,22 \times 10^{-5}$ mol) da $\text{Co}^{\text{III}}\text{-TPyP}$ com 68 mg ($9,10 \times 10^{-5}$ mol) do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$.

Rendimento: 75 % (68 mg)

$\text{CoRu}_4\text{Cl}_4\text{N}_{16}\text{P}_{12}\text{F}_{24}\text{C}_{192}\text{H}_{170} \cdot \text{CHCl}_3$

Exp.(Calc.): %C = 54,22 (54,50); %H = 4,13 (4,05); %N = 6,00 (5,27)

1.13.4. Síntese da $\{\text{Ni}^{\text{III}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$ reagiu-se 15 mg ($2,22 \times 10^{-5}$ mol) da $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-TPyP}$ com 68 mg ($9,10 \times 10^{-5}$ mol) do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$.

Rendimento: 92 % (84 mg)

$\text{NiRu}_4\text{Cl}_4\text{N}_{16}\text{P}_{12}\text{F}_{24}\text{C}_{192}\text{H}_{170} \cdot \text{CHCl}_3$

Exp.(Calc.): %C = 54,23 (54,50); %H = 4,25 (4,05); %N = 5,92 (5,27)

1.13.5. Síntese da $\{\text{Cu}^{\text{III}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$ reagiu-se 15 mg ($2,20 \times 10^{-5}$ mol) da $\text{Cu}^{\text{III}}\text{-TPyP}$ com 68 mg ($9,04 \times 10^{-5}$ mol) do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$.

Rendimento: 87 % (79 mg)

$\text{CuRu}_4\text{Cl}_4\text{N}_{16}\text{P}_{12}\text{F}_{24}\text{C}_{192}\text{H}_{170} \cdot \text{CHCl}_3$

Exp.(Calc.): %C = 54,74 (54,44); %H = 4,22 (4,05); %N = 5,79 (5,26)

1.13.6. Síntese da $\{Zn^{(II)}-TPyP[RuCl(bipy)(dppb)]_4\}(PF_6)_4$

Utilizando o procedimento geral para a síntese das porfirinas polirutenadas derivadas do *cis*- $[RuCl_2(bipy)(dppb)]$ reagiu-se 15 mg ($2,19 \times 10^{-5}$ mol) da $Zn^{(II)}$ -TPyP com 68 mg ($9,01 \times 10^{-5}$ mol) do complexo *cis*- $[RuCl_2(bipy)(dppb)]$.

Rendimento: 96 % (87 mg)

$ZnRu_4Cl_4N_{16}P_{12}F_{24}C_{192}H_{170} \cdot CHCl_3$

Exp.(Calc.): %C = 53,96 (54,42); %H = 3,75 (4,05); %N = 5,67 (5,26)

1.14. Procedimento geral para a determinação das curvas analíticas dos analitos de interesse utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com a $\{Co^{(III)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$

A curva analítica foi determinada pelo seguinte procedimento: a partir de uma solução estoque do analito (10^{-2} mol.L⁻¹), alíquotas 100 μ L e posteriormente 500 μ L foram adicionadas em uma célula eletroquímica com um volume inicial de 20 mL de NaTFA (0,1 mol.L⁻¹) pH = 4,0 e um voltamograma foi registrado para cada adição. Considerando as diluições, foram calculados os valores de concentração em cada adição. Em seguida construiu-se um gráfico de concentração *versus* corrente anódica de pico.

Os seguintes analitos foram estudados: hidroquinona, benzoquinona, ácido ascórbico, dopamina, catecol e paracetamol.

A dopamina e paracetamol foram escolhidos para a determinação em amostras reais.

1.15. Determinação de dopamina utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com a $\{Co^{(III)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$

A dopamina foi quantificada em amostra de fármaco de marca Rofarma 1189-4, cujo rótulo informava a quantidade de 10 mg de dopamina em 10 mL da solução. O seguinte procedimento foi executado: preparou-se uma solução com o remédio, supostamente 5×10^{-4} mol.L⁻¹ com o mesmo eletrólito suporte utilizado para a obtenção da curva de calibração (NaTFA 0,1 mol.L⁻¹ e pH = 4,4), e registrou-

se um voltamograma. A quantificação foi obtida através do método direto, obtendo-se o valor máximo de corrente de pico anódico e aplicou-se na equação da reta obtida previamente da curva analítica da dopamina.

1.16. Determinação de dopamina utilizando método espectrofotométrico

A dopamina foi determinada por método espectrofotométrico utilizando o seguinte procedimento: construiu-se uma curva analítica preparando-se soluções de diferentes concentrações (0,5, 0,25, 0,125 e 0,0625 mmol.L⁻¹). A absorção foi acompanhada na banda com comprimento de onda em 280 nm. Em seguida por método direto obteve-se o valor de concentração do fármaco utilizando a equação da reta obtido na curva analítica.

1.17. Determinação de paracetamol utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com a {Co^(III)-TPyP[RuCl₃(dppb)]₄}

O paracetamol foi quantificado em amostra de fármaco de marca Vick Pirena sabor mel e limão, cuja embalagem informava a quantidade de 0,5 g de paracetamol em 5,0 gramas do pó. O seguinte procedimento foi executado: preparou-se uma solução com o medicamento, supostamente 5 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ com o mesmo eletrólito suporte utilizado para a obtenção da curva de calibração (NaTFA 0,1 mol.L⁻¹, pH = 4,4), e registrou-se um voltamograma. A quantificação foi obtida através do método direto, onde o valor máximo de corrente de pico anódico é aplicado na equação da reta obtida previamente da curva analítica do paracetamol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados de caracterização, de confecção e de aplicação do eletrodo. Na seção de caracterização dos complexos, será discutida primeiramente a classe de porfirinas derivadas do $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$. Este complexo foi caracterizado por diversas técnicas espectroscópicas, tais como: espectroscopia de absorção na região do infravermelho (onde serão discutidas as principais vibrações das porfirinas polirutenadas), Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e voltametria cíclica. Para a série de porfirinas derivadas do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$ serão apresentados os resultados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível, Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P e voltametria cíclica. Para as porfirinas derivadas do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ serão apresentados somente os resultados de difração de raios-X para a porfirina $\{\text{Ni}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$, pois as demais caracterizações já foram discutidas em trabalho publicado anteriormente⁴⁸. Todas as porfirinas (independente da classe de complexos periféricos) foram caracterizadas por análise elementar, com teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Será apresentada a obtenção de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett para a porfirina $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$.

Será apresentado o mecanismo de formação do filme em eletrodo de carbono vítreo com a porfirina $\{\text{Co}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$. O eletrodo modificado será avaliado com relação ao recobrimento da superfície, a solubilidade do filme no eletrólito suporte e a estabilidade em diferentes pH.

Serão discutidos também os resultados das aplicações do eletrodo modificado. As seguintes aplicações serão discutidas: desenvolvimento de um sensor para pH e determinação de hidroquinona, 1,4-benzoquinona, dopamina, ácido ascórbico, catecol e paracetamol. Para a dopamina será também apresentado o resultado da sua determinação utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. A dopamina e o paracetamol foram também determinados em amostras reais e os seus resultados serão discutidos.

1.18. Caracterização das porfirinas polirutenadas derivadas do $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$

Na análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram encontradas muitas dificuldades para a atribuição de todas as bandas, devido ao elevado número de possíveis vibrações, tanto do anel porfirínico como dos complexos de rutênio periféricos. Uma maneira bastante simplificada de se atribuir os estiramentos e as deformações da ligação P-C é comparar os espectros das porfirinas sem os complexos de rutênio periféricos com as porfirinas que os contêm, conforme mencionado na literatura⁵⁶. Para todas as porfirinas polimetaladas foram encontrados estiramentos $\nu_{\text{P-C}}$ em 1096, 1485 cm^{-1} e deformações $\delta_{\text{P-C}}$ em 513 e 696 cm^{-1} . Observou-se uma baixa variação na frequência de estiramento ou deformação P-C para todos os compostos, o que indica a pouca influência do metal interno da porfirina com o conjunto P-C dos grupos periféricos.

Os estiramentos $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ para as porfirinas polimetaladas foram observados em comprimentos de onda próximos de 1958 cm^{-1} , indicando pouca ou quase nenhuma influência dos metais internos do macrociclo porfirínico nas frequências do estiramento $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ presentes nos complexos periféricos⁵⁷ (Tabela 3.1). Tal resultado foi distinto do trabalho realizado por Wohnrath e colaboradores⁵⁸, no qual as frequências do estiramento $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ alteravam-se com a variação de L para complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$ (onde L são ligantes N-heterocíclicos), ocorrendo um aumento da energia do estiramento $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ com a diminuição do pKa do ligante.

Tabela 3.1. Frequência de vibração para o estiramento $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ das porfirinas polirutenadas

Composto	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ (cm^{-1})
$\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4$	1957
$\{\text{Co}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4$	1956
$\{\text{Zn}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4$	1959
$\{\text{Ni}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4$	1958
$\{\text{Cu}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4$	1958

Os estiramentos M-N (onde M = Co, Zn, Ni e Cu) não foram possíveis de serem observados, pois se encontravam em regiões de baixa energia, dificultando, assim, a sua atribuição.

Os estiramentos $\nu_{\text{Ru-Cl}}$ foram atribuídos^{57,59} na região de 320 cm^{-1} para as porfirinas polimetaladas derivadas dos complexos periféricos $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$.

As bandas referentes ao anel porfirínico, em sua maioria, foram encobertas pelas bandas dos complexos periféricos. Entretanto, o estiramento $\nu_{\text{C=N}}$ ^{60,61} da porfirina (piridina periférica) foi observado para todas em 1608 cm^{-1} .

Todos os espectros vibracionais apresentaram muita semelhança, portanto somente o espectro do complexo $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$ será atribuído em detalhes.

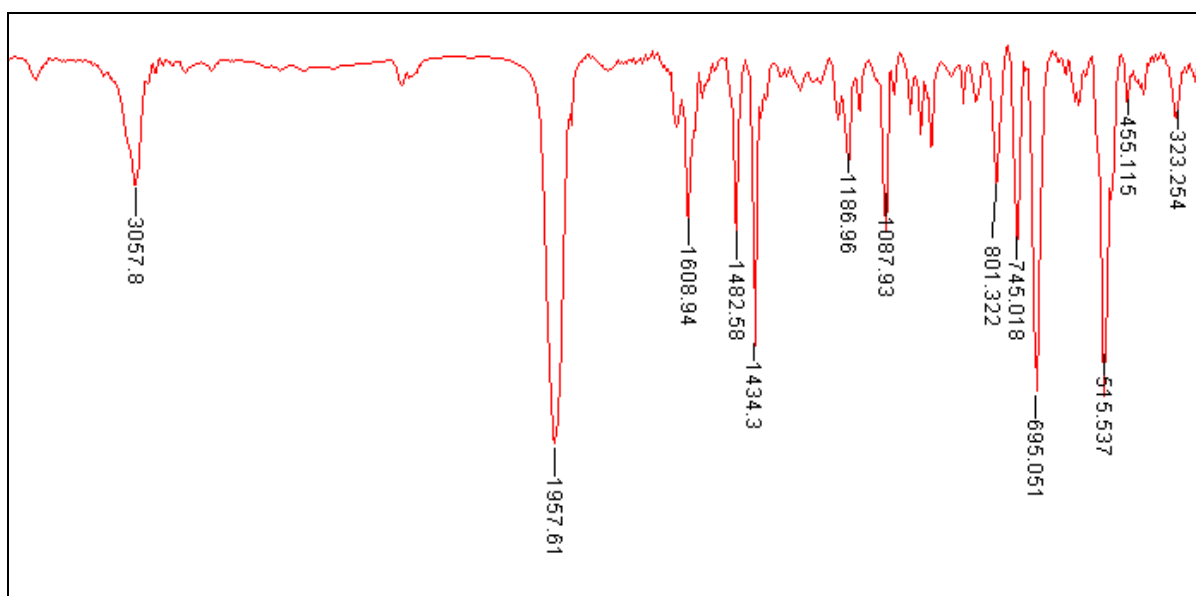


Figura 3.1. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$, diluída em Csl.

Tabela 3.2. Principais bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{H_2-TPyP[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2]_4\}$.

Frequência (cm^{-1})	Intensidade	Tentativa de atribuição	Referências
3057	M	$\nu C-H$	60
1957	F	$\nu C\equiv O$	57
1608	M	$\nu C=N$	60,61
1482	F	$\nu P-C$	56
1434	M	$\nu C=C$	60,61
1186	f	$\delta C-H$	60,61
1087	M	$\nu P-C$	56
801	M	$\gamma C-H$	60,61
745	M	$\gamma C-H$	60,61
695	F	$\delta P-C$	56
515	F	$\delta P-C$	56
323	f	$\nu Ru-Cl$	57,59

ν = estiramento simétrico

δ = deformação angular simétrica no plano

γ = deformação fora do plano

Intensidades : F = forte; M = Média; f = fraca

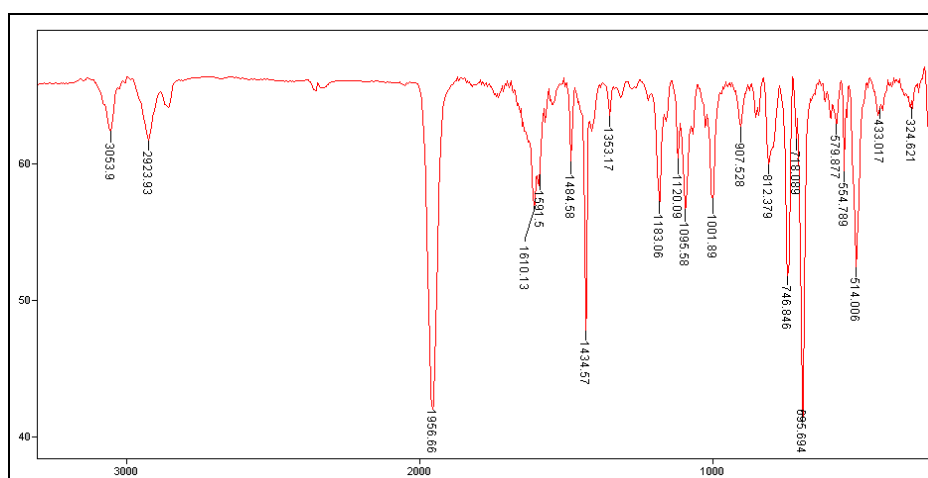


Figura 3.2. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{Co^{(III)}-TPyP[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2]_4\}$, diluída em CsI

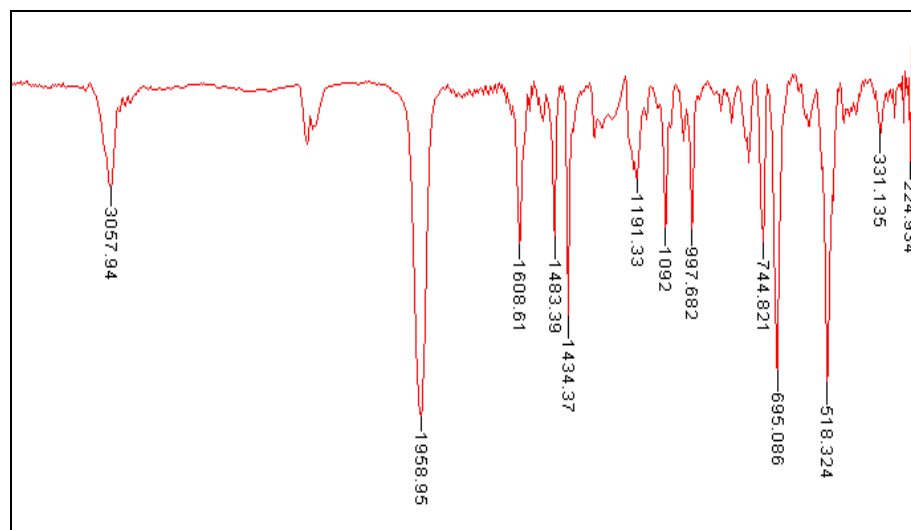


Figura 3.3. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{Zn^{(II)}-TPyP[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2]_4\}$, diluída em CsI

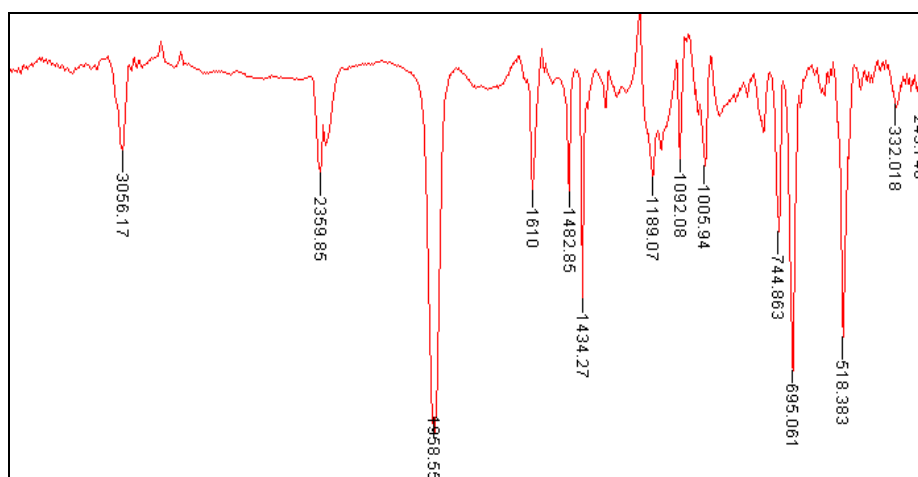


Figura 3.4. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{Ni^{(II)}-TPyP[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2]_4\}$, diluída em CsI

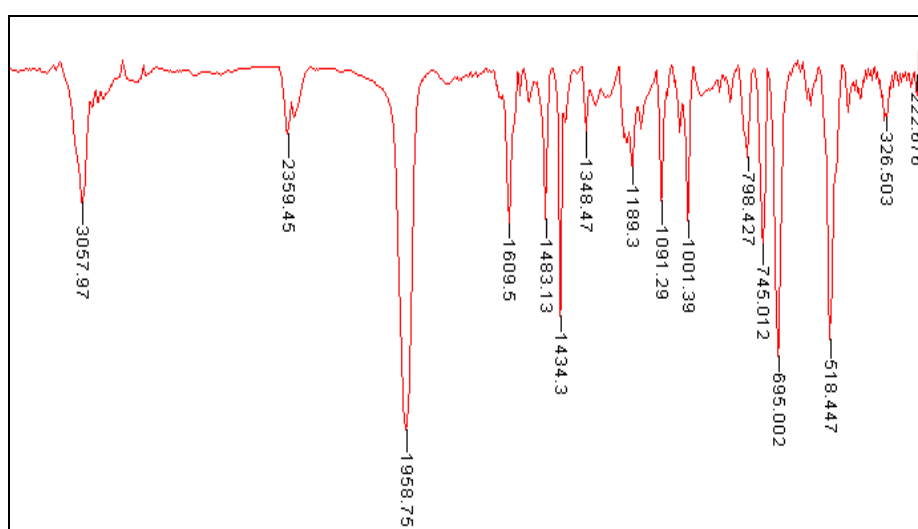


Figura 3.5. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{Cu^{(II)}-TPyP[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2]_4\}$, diluída em CsI

A Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P para os complexos $\text{Ru}^{\text{(II)}}$ foi a técnica mais valiosa para a determinação estrutural das porfirinas polimetaladas. Para as porfirinas polimetaladas derivadas do complexo periférico $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ foi observado somente um singlete⁵⁸, indicando a equivalência dos fósforos das trifenilfosfina.

A densidade eletrônica ao redor do núcleo de fósforo, como indicada pelo deslocamento químico de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Tabela 3.3), não foi notavelmente afetada pela mudança dos metais internos ao macrociclo porfirínico, pois estes metais encontram-se muito distantes dos fósforos nos complexos periféricos. Apenas para a porfirina de cobalto observa-se uma maior desproteção no núcleo de fósforo ($\delta ^{31}\text{P}$ 35,5 ppm). Esta diferença em relação aos demais metais pode ser atribuída à menor densidade eletrônica do cobalto em relação aos demais. Este comportamento de desproteção também foi observado por Wohnrath e colaboradores⁵⁸, onde existe uma tendência no aumento da desproteção do núcleo de fósforo com o decréscimo do caráter doador σ dos ligantes N-heterocíclicos. No caso da porfirina de $\text{Co}(\text{II})$ não se pode descartar a possibilidade de que a diferença no deslocamento químico seja apenas um efeito do campo paramagnético e nada tenha a ver com proteção ou desproteção dos átomos de fósforo.

Seguem abaixo a tabela com os valores de deslocamento químico do $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para as porfirinas polimetaladas.

Tabela 3.3. Valores dos deslocamentos químicos do $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para as porfirinas derivadas dos complexos $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2$

Composto	$\delta ^{31}\text{P}$ (ppm)
$\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4$	30,38
$\{\text{Co}^{\text{(II)}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4$	35,50
$\{\text{Zn}^{\text{(II)}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4$	30,11
$\{\text{Ni}^{\text{(II)}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4$	30,54
$\{\text{Cu}^{\text{(II)}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4$	30,13

O comportamento voltamétrico de um complexo contendo apenas um sítio metálico é simples, caso não ocorram reações acopladas e os ligantes não sejam eletroativos na faixa de potencial de interesse. Nestes casos pode-se observar um ou mais pares de ondas, dependendo do número de oxidação que o

metal pode assumir. No entanto, quando se trata de complexos polinucleares, devem se considerar outros fatores além daqueles usuais nos complexos mononucleares.

Os voltamogramas das porfirinas polimetaladas derivadas do complexo periférico $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ apresentaram um processo reversível em aproximadamente $E_{1/2}=1,11$ V atribuído ao par redox $\text{Ru}^{(\text{II})}/\text{Ru}^{(\text{III})}$. Comparando-se este valor de meia onda com o do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{Py})]$ ($E_{1/2}= 1,11$ V), já estudado por Wohnrath e colaboradores⁵⁸, que é análogo ao complexo periférico da porfirina polimetalada estudada, observam-se valores idênticos.

Praticamente nenhuma substancial diferença nos potenciais dos rutênios periféricos é observada com a variação dos metais internos ao macrociclo. Isto é diferente da série de compostos estudados por Wohnrath e colaboradores⁵⁸ onde se observou que ligantes fortemente básicos “enriquecem” o metal de elétrons, tornando-os mais facilmente oxidáveis (menor valor de $E_{1/2}$).

O elevado potencial de meia onda das porfirinas derivadas dos $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ é ocasionado pela presença do grupo carbonila do complexo. Este grupo é considerado como “retirador” de elétrons, devido ao seu elevado caráter π receptor, deixando os rutênios “pobres” em elétrons e aumentando assim o seu potencial de meia onda.

Para as porfirinas contendo metais internos ao macrociclo porfirínico foi possível de se observar um outro processo em torno de 1,30 V. Esse processo foi atribuído como sendo oxidação do anel porfirínico^{62 - 66}.

Segue abaixo uma tabela com os valores de potencial de meia onda do rutênio.

Tabela 3.4. Valores dos potenciais de meia onda para o par redox $\text{Ru}^{(\text{II})}/\text{Ru}^{(\text{III})}$ das porfirinas derivadas dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$

Composto	$E_{1/2}$ (V) vs Ag/AgCl
$\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\}_4$	1,16
$\{\text{Co}^{(\text{III})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\}_4$	1,11
$\{\text{Zn}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\}_4$	1,16
$\{\text{Ni}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\}_4$	1,21
$\{\text{Cu}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\}_4$	1,16

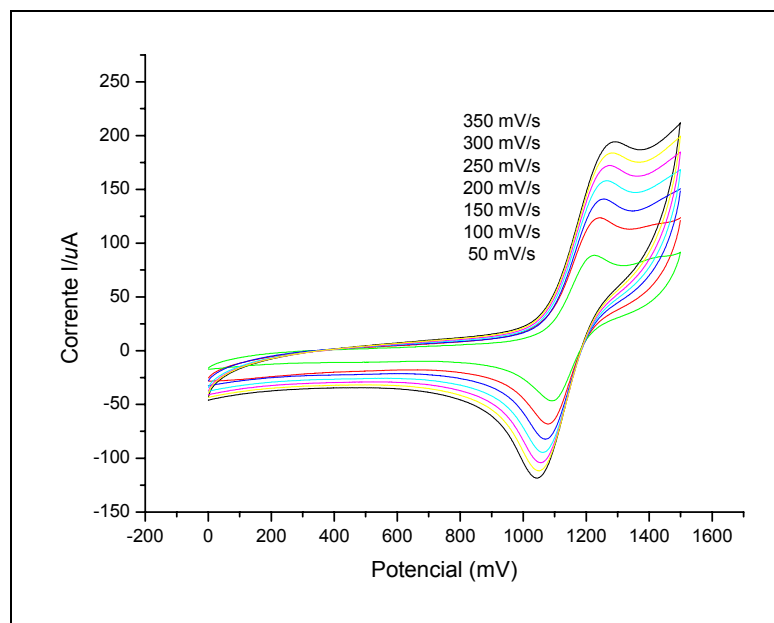


Figura 3.6. Voltamograma cíclico da $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$ em eletrodo de platina vs Ag/AgCl, $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 (velocidade de varredura – 50-350 mV/s).

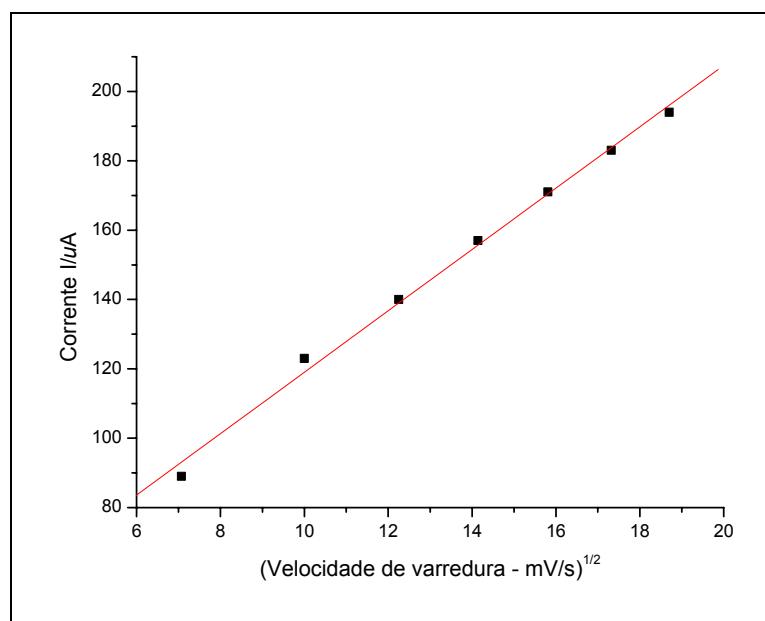


Figura 3.7. Corrente de pico de oxidação vs (velocidade de varredura)^{1/2} para a porfirina $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_4\}$

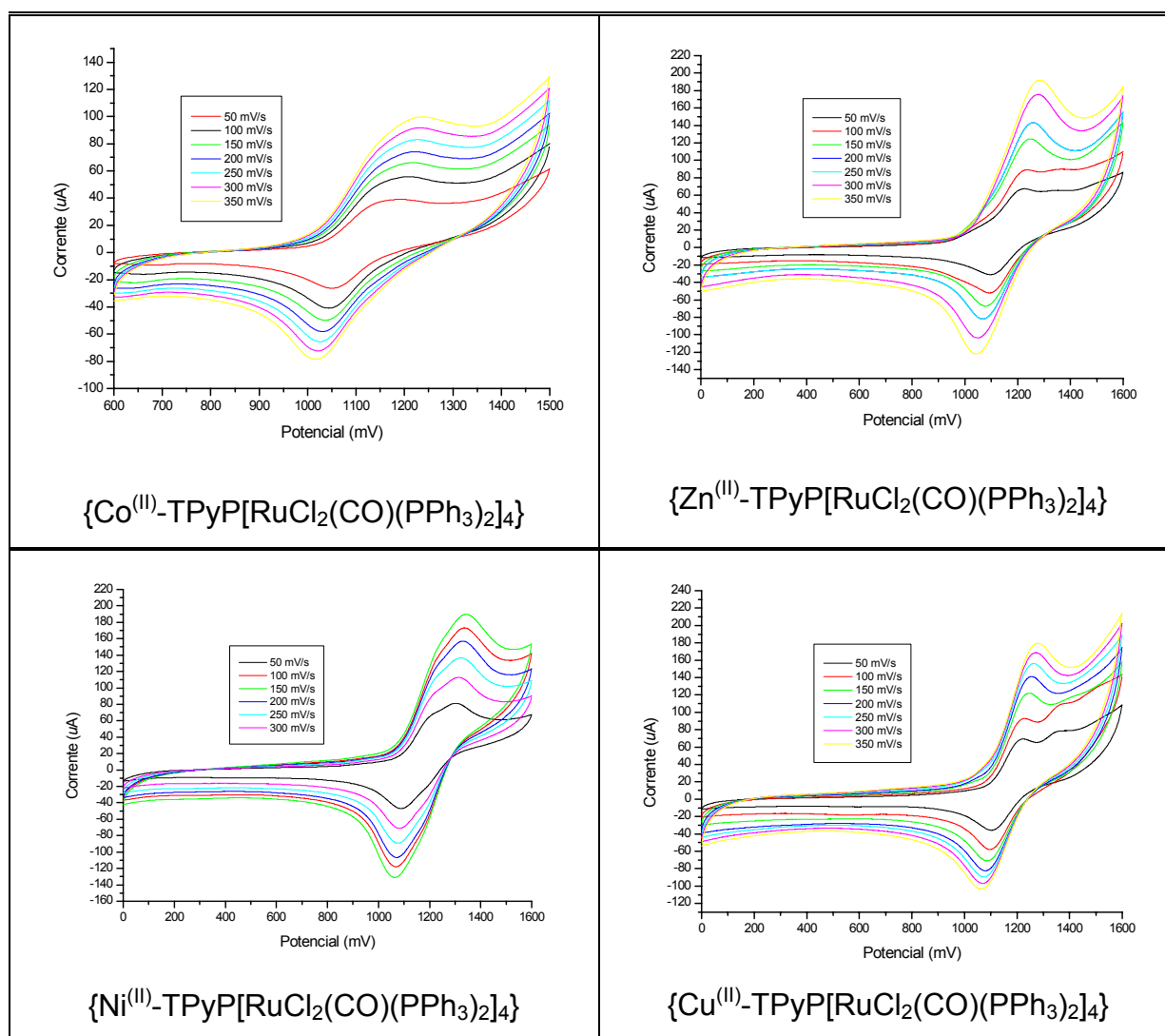


Figura 3.8. Voltamograma cíclico para as porfirinas polimetaladas em eletrodo de platina vs Ag/AgCl, 1×10^{-4} mol.L⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ (velocidade de varredura – 50-350 mV/s).

1.19. Caracterização das porfirinas polirutenadas derivadas do *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppb)]

O complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppb)] foi utilizado como periférico por apresentar uma posição lábil (cloro), possibilitando a coordenação dos nitrogênios periféricos da porfirina e formação de porfirinas catiônicas. Esta classe de compostos é interessante por serem porfirinas catiônicas, que já foram estudadas para a modificação de eletrodos, entretanto em faixas de potenciais altas, diferentes das aqui apresentadas. Estes eletrodos foram modificados utilizando porfirinas catiônicas de cobalto e porfirinas aniônicas de zinco, as quais formam filmes por interação eletrostática alternando filmes da porfirina catiônica μ -

meso(tetrapiridil)porfirinatocobalto(III)tetrakis[bis(bipiridina)(cloro)rutênio(II)], (CoTRBP), e a aniônica meso-tetra(4-fenilsulfonato)porfirinato de zinco (II) (ZnTPPS). Estes eletrodos modificados mostraram-se ativos como sensores para analitos, como nitrito e sulfito^{24,67}. As porfirinas obtidas foram caracterizadas por diversas técnicas espectroscópicas.

Na análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram encontradas muitas dificuldades para a atribuição de todas as bandas, devido ao elevado número de possíveis vibrações, tanto do anel porfirínico como dos complexos periféricos de rutênio. Uma maneira bastante simples de se atribuir os estiramentos e as deformações da ligação P-C é comparar os espectros das porfirinas sem os complexos de rutênio periféricos com as porfirinas que os contêm, conforme mencionado na literatura. Para todas as porfirinas polimetaladas foram encontrados estiramentos ν P-C em 1096, 1090 e 1070 cm^{-1} e deformação δ P-C em 696 e 517 cm^{-1} ⁵⁶. Observou-se uma baixa variação na frequência de estiramento ou deformação P-C para todos os compostos, o que indica a pouca influência do metal interno da porfirina com o conjunto P-C.

As fosfinas apresentam outras diversas vibrações, tanto de C=C como de C-H. A vibração em 1434 cm^{-1} foi atribuída a ν C=C quando está ligado a átomos pesados, como o fósforo. Em aproximadamente 740 cm^{-1} foi atribuída a deformação angular δ C-H da fosfina^{60,61}.

As vibrações referentes ao anel porfirínico não foram totalmente atribuídas devido à dificuldade em observá-las, pois estas são encobertas pelas bandas dos complexos periféricos de rutênio. Entretanto, algumas bandas características do anel porfirínico foram possíveis de serem observadas, como o estiramento ν C=N próximo de 1605 cm^{-1} , ν C=C em 1350 cm^{-1} e também a deformação δ C-H do anel porfirínico próximo de 990 cm^{-1} ⁵¹. Porém, em alguns casos (Figuras 3.9, 3.11 e 3.13), o estiramento em 1605 cm^{-1} (ν C=N) aparece sobreposto à deformação angular de δ O-H de água em 1635 cm^{-1} .

As bandas Metal-Ligante dos complexos periféricos em 507 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento Ru-P e em 558, 431 e 417 cm^{-1} ao estiramento Ru-N⁵⁷.

Todas as porfirinas polimetaladas apresentaram as vibrações características do PF_6^- próximas de 840 cm^{-1} ⁵⁷. O aparecimento desta banda em 840 cm^{-1} confirma a existência de PF_6^- como contra-íon da porfirina, comprovando ser esta uma molécula iônica, como foi proposto.

Os estiramentos M-N (onde M = Co, Zn, Ni e Cu) não foram possíveis de serem observados, pois estes se encontram em regiões de baixa energia, dificultando a sua identificação. Os estiramentos Ru-Cl também não foram possíveis de serem atribuídas, pois o ruído em regiões de baixa energia é muito alto, dificultando a sua identificação.

Todos os espectros apresentam bastante similaridade, portanto somente os espectros da porfirina $\{H_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})_4](\text{PF}_6)_4$ serão atribuídos detalhadamente; os demais serão somente apresentados.

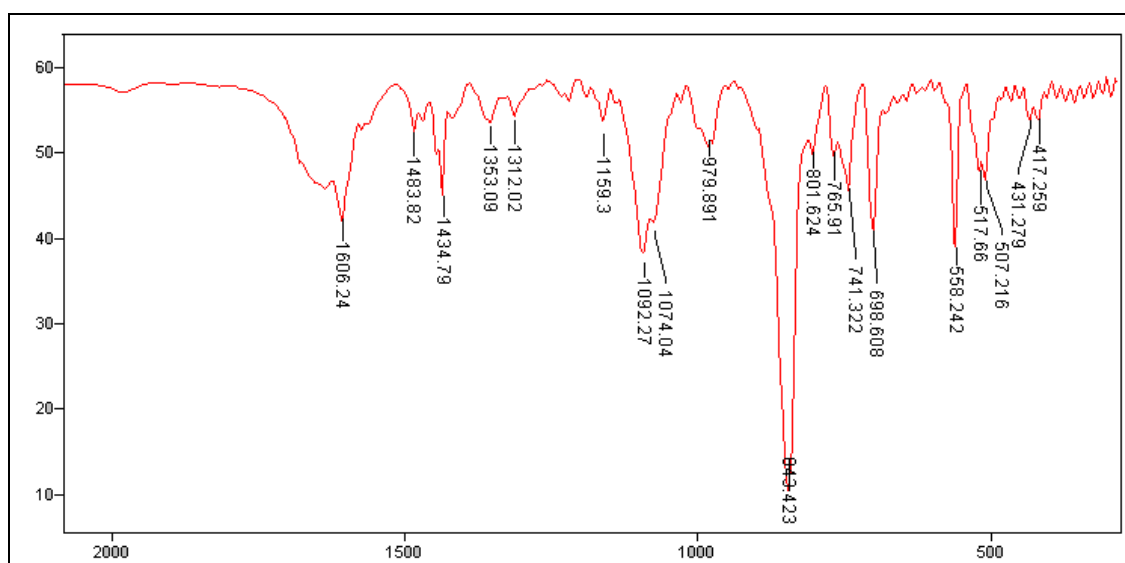
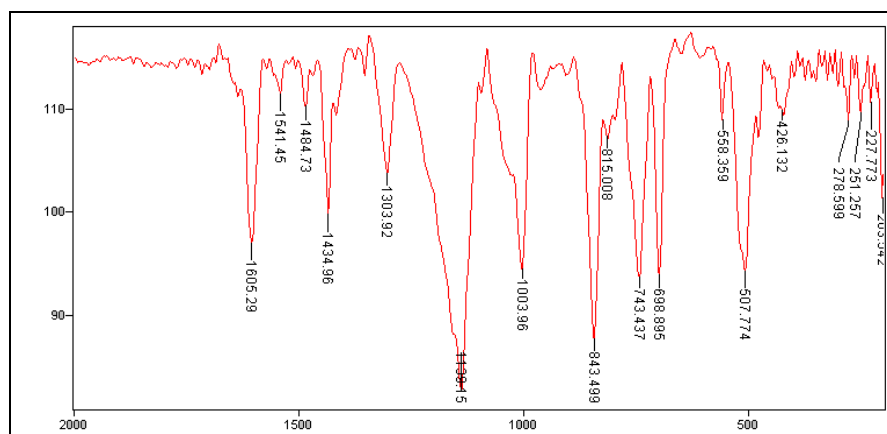
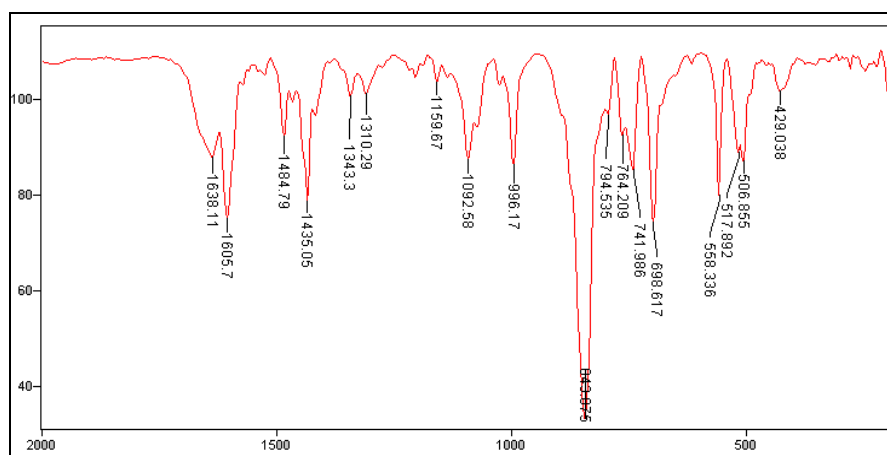


Figura 3.9. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{H_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})_4](\text{PF}_6)_4$, diluída em CsI.

Tabela 3.5. Principais bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{H_2-TPyP[RuCl(dppb)(bipy)_4](PF_6)_4\}$

Frequência (cm^{-1})	Intensidade	Tentativa de atribuição	Referências
1605	M	$\nu C=N$	60 61
1483, 1092 e 1074	M, M e M	$\nu P-C$	56
1434	M	$\nu C=C$	60
979 e 741	f e M	$\delta C-H$	60,61
843	F	PF_6	57
698, 517	M, M	$\delta P-C$	56
558, 431 e 417	M, f e f	$\nu Ru-N$	57
507	M e M	$\nu Ru-P$	57

ν = estiramento simétrico; δ = deformação angular simétrica no plano; γ = deformação fora do plano; Intensidades : F = forte; M = Média; f = fraca

Figura 3.10. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{Co^{(III)}-TPyP[RuCl(dppb)(bipy)_4](PF_6)_4\}$, diluída em CsI.Figura 3.11. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{Zn^{(II)}-TPyP[RuCl(dppb)(bipy)_4](PF_6)_4\}$, diluída em CsI.

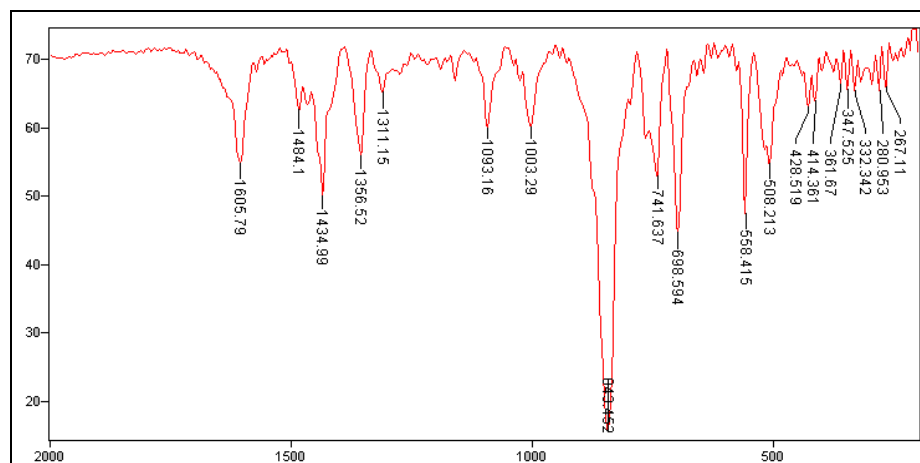


Figura 3.12. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{\text{Ni}^{\text{II}}\}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})_4](\text{PF}_6)_4$, diluída em CsI.

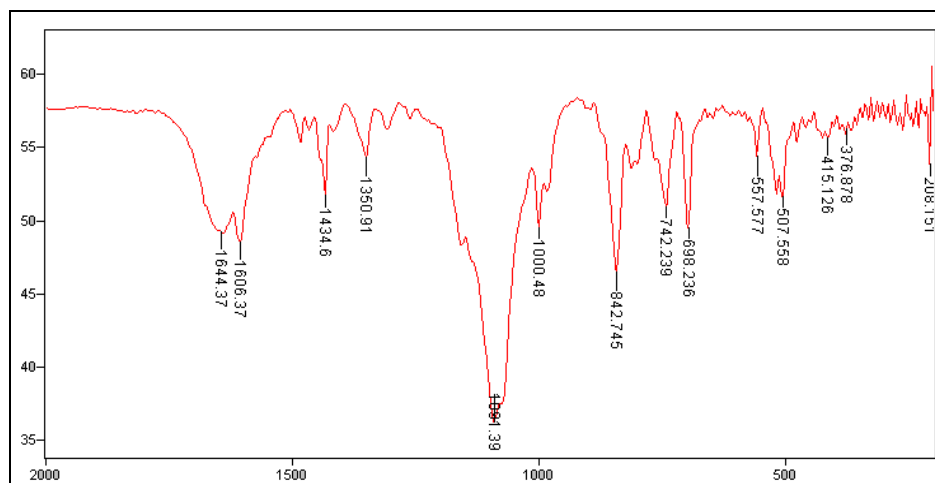


Figura 3.13. Espectro de absorção na região do infravermelho para a $\{\text{Cu}^{\text{II}}\}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})_4](\text{PF}_6)_4$, diluída em CsI.

A análise por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível foi bastante útil para a caracterização dos complexos em estudo, pois na região do visível⁶⁸ as porfirinas possuem absorções características. As porfirinas base-livre possuem quatro absorções na região entre 450-700 nm, conhecidas como bandas Q, e quando estão em suas formas metaladas possuem, em sua maioria, apenas duas bandas. As porfirinas polimetaladas apresentam, em seus espectros eletrônicos, pouca diferença quando estes são comparados aos espectros das porfirinas sem os metais periféricos. Isso implica dizer que os metais periféricos não interferem na simetria local da porfirina e, portanto, espera-se que os espectros eletrônicos das porfirinas polimetaladas sejam apenas uma soma do espectro eletrônico da porfirina com o espectro do complexo periférico de rutênio.

As transições referentes ao complexo de rutênio não são possíveis de serem observadas na região do visível, pois a porfirina possui intensa absorção nessa região, encobrindo as transições referentes aos rutênios periféricos. Entretanto, foi possível observar duas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ da bifosfina em 300 nm. ($\epsilon = 1,47 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 305 nm ($\epsilon = 1,42 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) na região do ultravioleta. Essas transições foram atribuídas como sendo do complexo de rutênio periférico, pois o complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppb)] possui transições nesta região, como pode ser observado na Figura 3.13. As demais transições para esse complexo já foram estudadas no LERCI - UFSCar⁶⁹.

A transição da banda Soret para todas as porfirinas polirutenadas foi encontrada na região entre 400-450nm, e as bandas Q entre 500-650 nm. Estas transições foram encontradas tanto na sua forma base-livre como em sua forma metalada. Seguem abaixo os espectros de absorção na região do Ultravioleta/Visível.

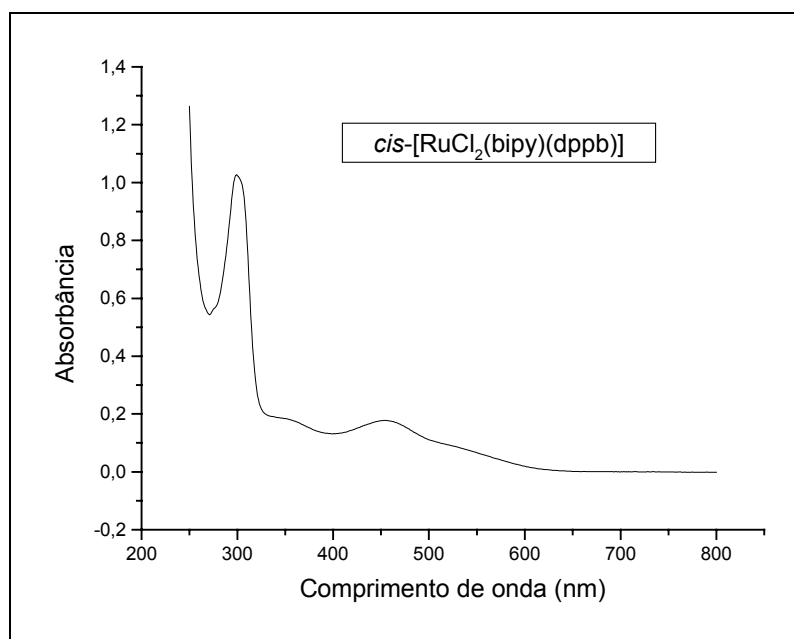


Figura 3.14. Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para o complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppb)] ($1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) em CH₂Cl₂.

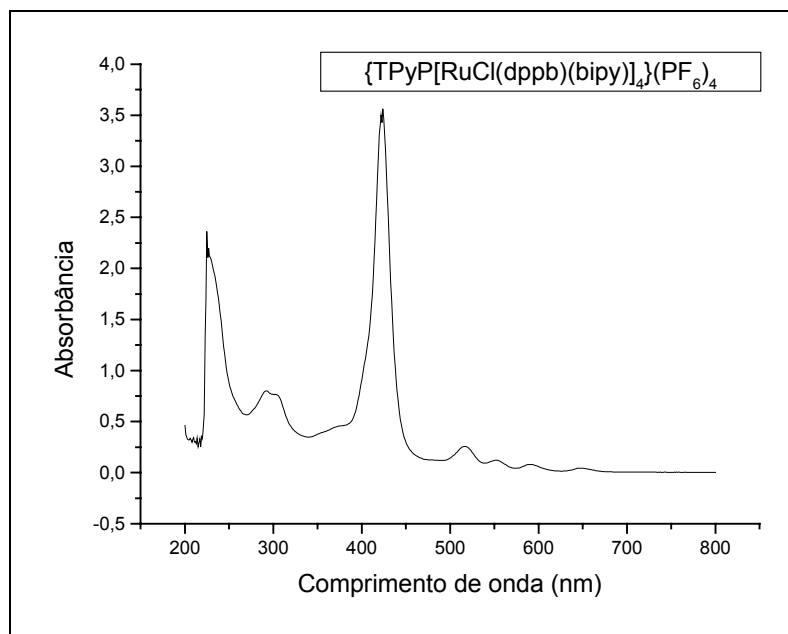


Figura 3.15. Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para a $\{H_2-TPyP[RuCl(bipy)(dppb)]_4\}(PF_6)_4$ ($1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 .

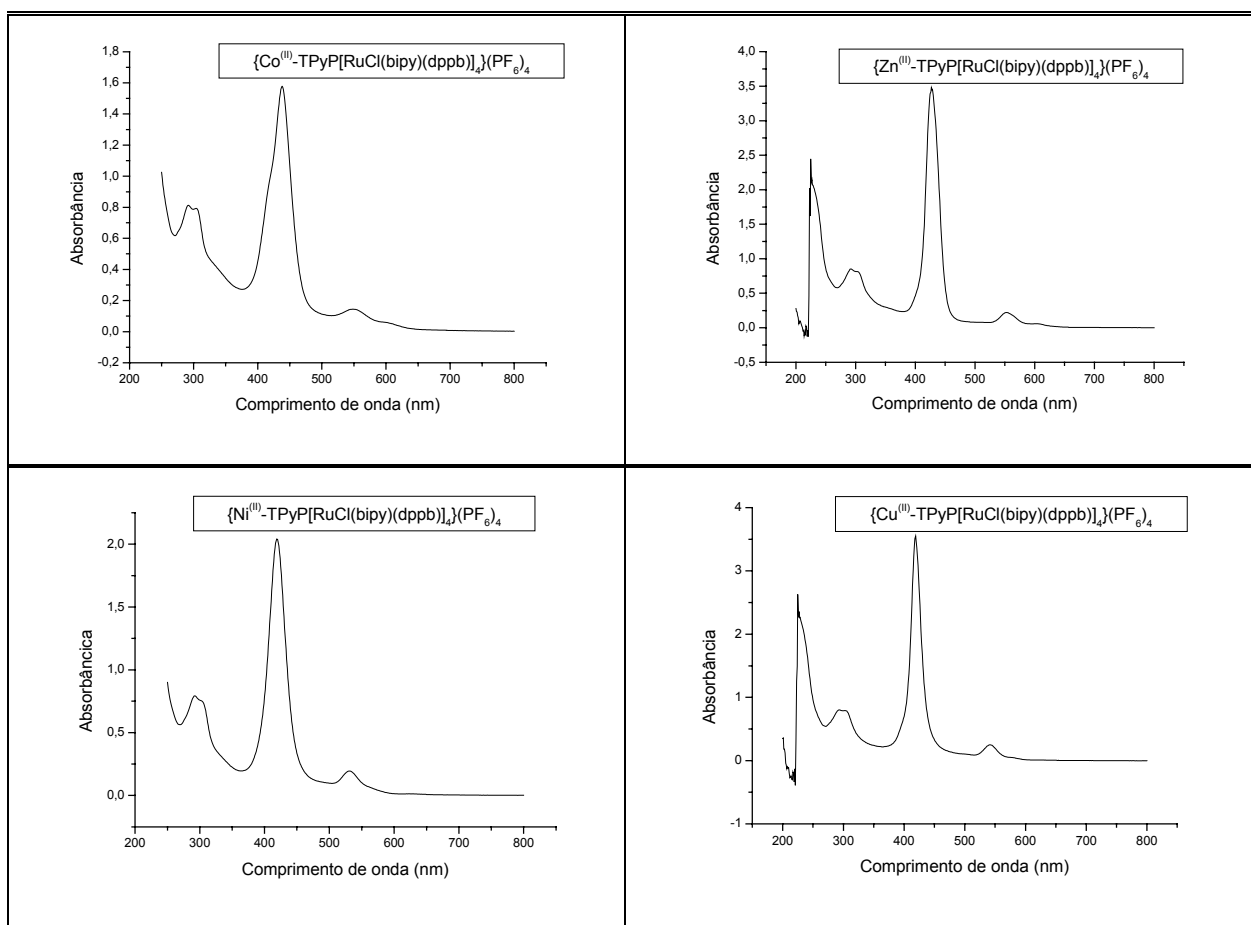


Figura 3.16. Espectros de absorção na região do ultravioleta/visível para as porfirinas polirutenadas ($1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 .

Tabela 3.6. Resultados do espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para a $\{H_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$.

$\{H_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$		
λ_{max} (nm)	$\varepsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Tentativa de atribuição
292	$8,00 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
305	$7,59 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
423	$3,43 \times 10^5$	Soret
516	$2,57 \times 10^4$	Q
552	$1,22 \times 10^4$	Q
591	$8,00 \times 10^3$	Q
646	$4,40 \times 10^3$	Q

Tabela 3.7. Resultados do espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para a $\{\text{Co}^{(II)}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$.

$\{\text{Co}^{(II)}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$		
λ_{max} (nm)	$\varepsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Tentativa de atribuição
293	$8,10 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
305	$7,91 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
437	$1,57 \times 10^5$	Soret
548	$1,45 \times 10^4$	Q
598	$6,00 \times 10^3$	Q

Tabela 3.8. Resultados do espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para a $\{\text{Zn}^{(II)}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$.

$\{\text{Zn}^{(II)}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$		
λ_{max} (nm)	$\varepsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Tentativa de atribuição
293	$8,51 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
305	$8,07 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
427	$3,47 \times 10^5$	Soret
553	$2,20 \times 10^4$	Q
604	$5,80 \times 10^3$	Q

Tabela 3.9. Resultados do espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para a $\{\text{Ni}^{(II)}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$.

$\{\text{Ni}^{(II)}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$		
λ_{max} (nm)	$\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Tentativa de atribuição
292	$7,92 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
305	$7,42 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
418	$2,03 \times 10^5$	Soret
531	$1,94 \times 10^4$	Q
624	$1,30 \times 10^3$	Q

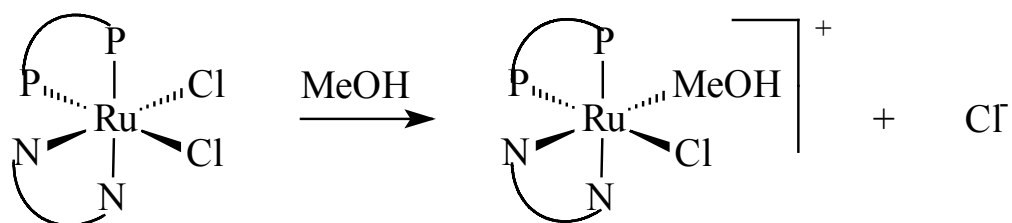
Tabela 3.10. Resultados do espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para a $\{\text{Cu}^{(II)}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$.

$\{\text{Cu}^{(II)}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$		
λ_{max} (nm)	$\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Tentativa de atribuição
293	$8,01 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
305	$7,86 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
418	$3,50 \times 10^5$	Soret
542	$2,50 \times 10^4$	Q
576	$5,00 \times 10^3$	Q

De todos os métodos disponíveis para estudar os processos de eletrodo, os de varredura de potencial são provavelmente os mais utilizados por químicos inorgânicos. O comportamento voltamétrico de um complexo contendo apenas um sítio metálico é simples, caso não ocorram reações acopladas e os ligantes não sejam eletroativos na faixa de potencial de interesse. Nestes casos, pode-se observar um ou mais pares de ondas, dependendo do número de oxidação que o metal pode assumir. No entanto, quando se trata de complexos polinucleares, tem-se de considerar outros fatores além daqueles usuais nos complexos mononucleares. No caso de porfirinas polirutenadas, deve-se considerar os processos referentes ao anel porfirínico, o processo dos rutênios periféricos e também, quando for o caso, o processo do metal interno ao anel porfirínico. Neste trabalho, maior atenção será dada aos processos dos complexos de rutênios periféricos.

O processo eletroquímico do complexo de partida *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$ já foi exaustivamente estudado no LERCI - UFSCar⁶⁹. Foi

observado que este complexo, quando dissolvido em diclorometano e adicionado um pouco de metanol, possibilita a perda de um cloreto para a entrada de um metanol, formando um complexo iônico, como mostrado abaixo:



A formação do complexo iônico mostrado acima pode ser confirmada pelo aumento da condutividade e, principalmente, pelo processo eletroquímico diferenciado do complexo de partida. O $E_{1/2}$ do complexo iônico fica próximo de 1,1 V vs Ag/AgCl, enquanto que o complexo de partida foi de 0,6 V. Essa diferença no potencial de meia onda do complexo de partida com o complexo iônico é atribuída à perda de um forte ligante σ e π -doador (cloreto), deixando o rutênio mais “pobre” em elétrons, portanto dificultando a sua oxidação.

O mesmo comportamento acima explicado é observado quando se reage a TPyP com o complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppb)]. Nesta reação ocorre a perda de um cloreto para a entrada de uma piridina periférica da porfirina, formando uma porfirina polimetalada do tipo {M^(II)-TPyP[RuCl(bipy)(dppb)]₄}⁴⁺. O potencial de meia onda aparece próximo de 1,1 V, como observado no exemplo do complexo com metanol, e esse processo é atribuído ao par redox Ru^(II)/Ru^(III).

A reação do complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppb)] com a piridina para formar o [RuCl(bipy)(dppb)(Py)]⁺ também está sendo estudada no LERCI-DQ/UFSCar. Este complexo formado apresenta voltamograma semelhante (Figura 3.16) ao da porfirina polimetalada apresentada, confirmando novamente a proposta da saída de um cloro para a coordenação da piridina periférica da porfirina.

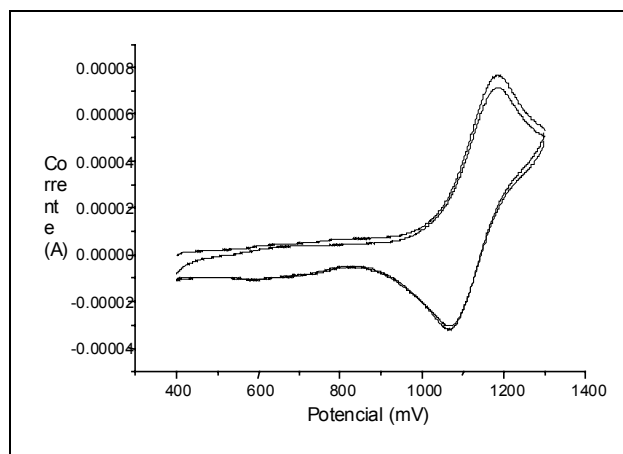


Figura 3.17. Voltamograma cíclico do $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})(\text{Py})]^+$ em eletrodo de platina vs Ag/AgCl , em $\text{PTBA } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 . (velocidade de varredura : 100 mV/s).

Para algumas porfirinas polirutenadas foi possível observar um processo próximo de $1,30 \text{ V}$. Esse processo foi atribuído à oxidação do anel porfirínico^{62,63,64,65,66,70}. Para a porfirina polirutenada de níquel esse processo torna-se reversível ($E_{1/2} = 1,30 \text{ V}$). Tal processo foi descartado como sendo para o redox $\text{Ni}^{(\text{II})}/\text{Ni}^{(\text{III})}$, pois consultando-se a literatura, o único par redox que se encontra é o $\text{Ni}^{(\text{II})}/\text{Ni}^{(\text{I})}$ com $E_{1/2}$ próximo de $-1,35 \text{ V}$ ⁶⁵.

Segue abaixo uma tabela com os valores de potencial de meia onda dos complexos rutênios periféricos e os voltamogramas para as porfirinas polirutenadas.

Tabela 3.11. Valores dos potenciais de meia onda para o par redox $\text{Ru}^{(II)}/\text{Ru}^{(III)}$ das porfirinas derivadas dos complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$.

Composto	$E_{1/2}$ (V) vs Ag/AgCl
$\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$	1,11
$\{\text{Co}^{(II)}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$	1,14
$\{\text{Zn}^{(II)}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$	1,16
$\{\text{Ni}^{(II)}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$	1,13
$\{\text{Cu}^{(II)}\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$	1,16

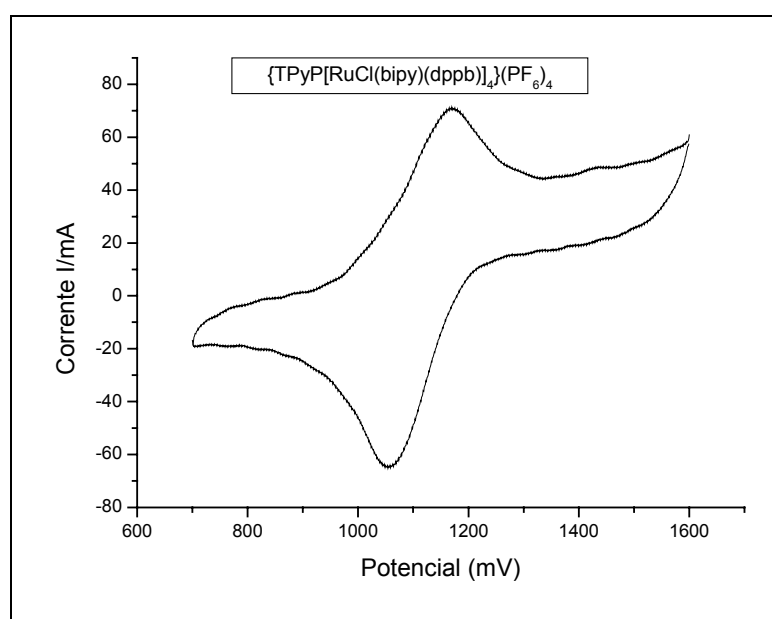


Figura 3.18. Voltamograma cíclico da $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$ em eletrodo de platina vs Ag/AgCl, em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 . (velocidade de varredura : 100 mV/s).

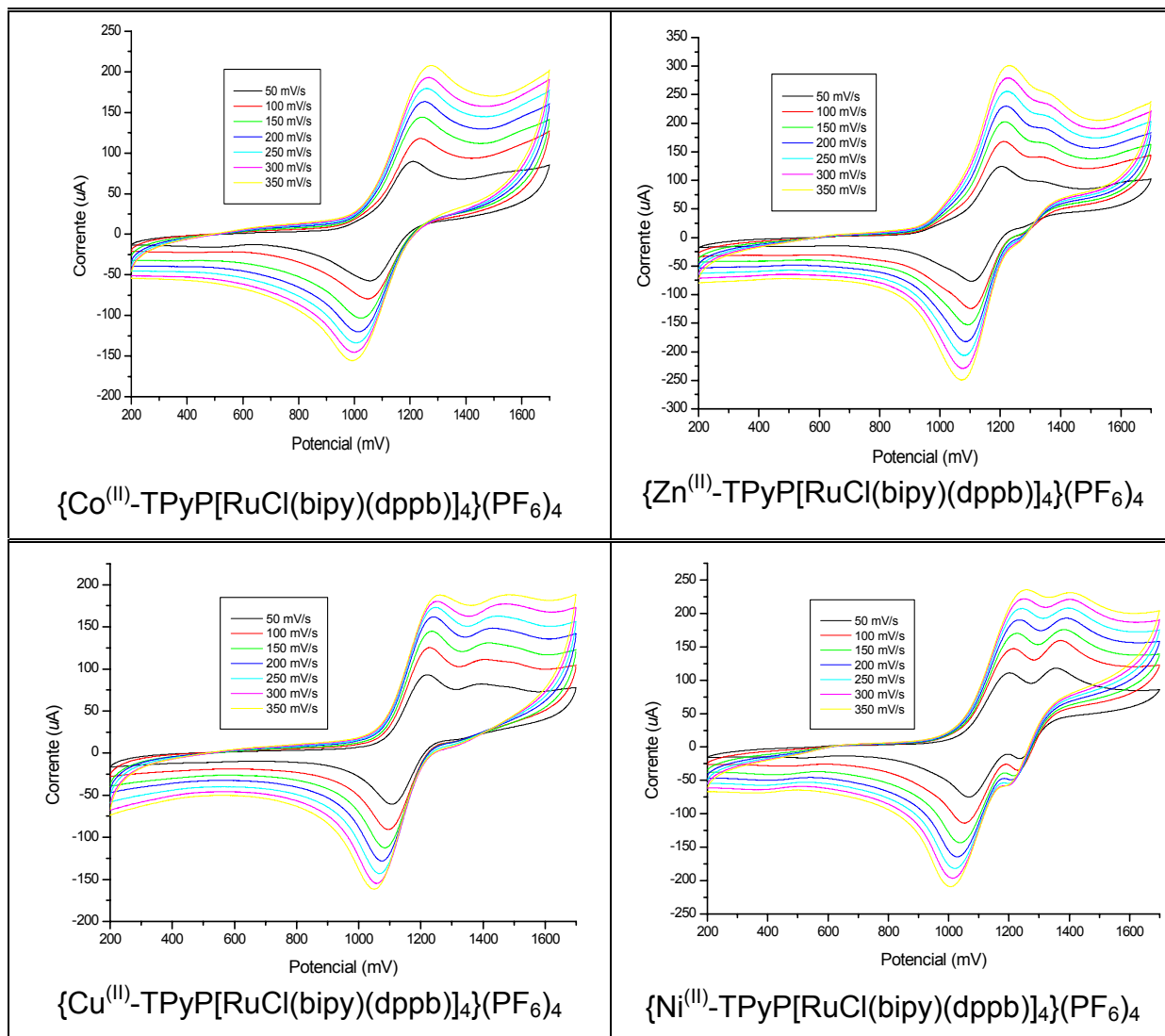


Figura 3.19. Voltamograma cíclico das porfirinas polirutenadas em eletrodo de platina vs Ag/AgCl, em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂. (velocidade de varredura : 50-350 mV/s).

Assim como para a classe de compostos derivados do [RuCl₂(CO)(DMF)(PPh₃)₂], também para esta classe de compostos a Ressonância Magnética Nuclear de ³¹P {¹H} foi a técnica mais valiosa para a determinação estrutural das porfirinas polimetalladas.

O complexo de partida *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppb)] apresenta dois dubletos no espectro de ³¹P {¹H} (Figura 3.19), um em 42,8 ppm (*J*_{pp} = 32 Hz) e outro em 31,0 ppm (*J*_{pp} = 29 Hz), comprovando sua estrutura *cis*. Este complexo quando reage com a porfirina ainda apresenta dois dubletos, mas existem duas possibilidades de estrutura, como mostradas a seguir:

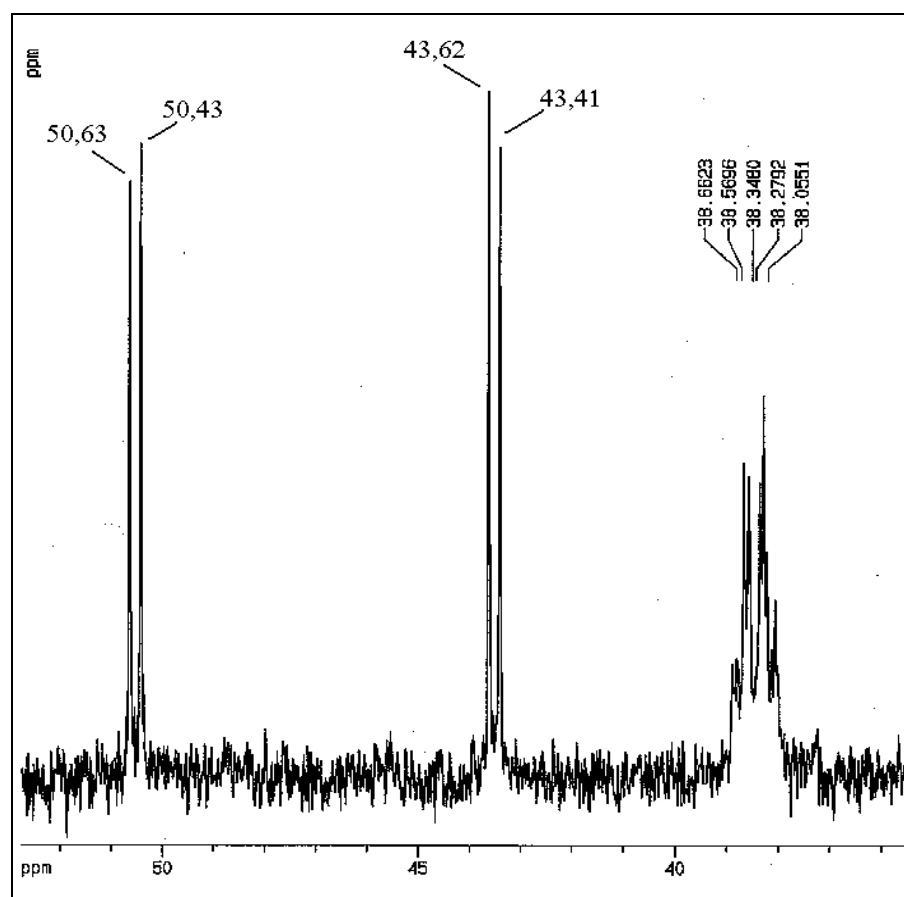


Figura 3.21. Espectro de ressonância magnética de ^{31}P para a porfirina $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$ obtida na reação com nitrato de tálio em CH_2Cl_2 .

Todos os espectros de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ para as porfirinas polirutenadas de estrutura proposta (I) apresentam o sinal do PF_6 , com deslocamento químico em -146 ppm, entretanto são apresentados somente dos sinais dos fósforos dos complexos periféricos.

No espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ da porfirina polimetalada contendo zinco no anel porfirínico não foi possível distinguir os dubletos, pois estavam os sinais estavam tão próximos que quase originava um singlete. Já para a porfirina de cobalto, o paramagnetismo e a baixa solubilidade foram os principais problemas, por isso também não foi possível observar com clareza os dubletos. Tal paramagnetismo foi também observado no espectro de EPR (Figura 3.22) para a porfirina $\text{Co}^{(\text{II})}$ -TPyP sem os complexos de rutênio periféricos, que é típico para porfirinas de cobalto(II) com $g = 2,32$ ⁷¹.

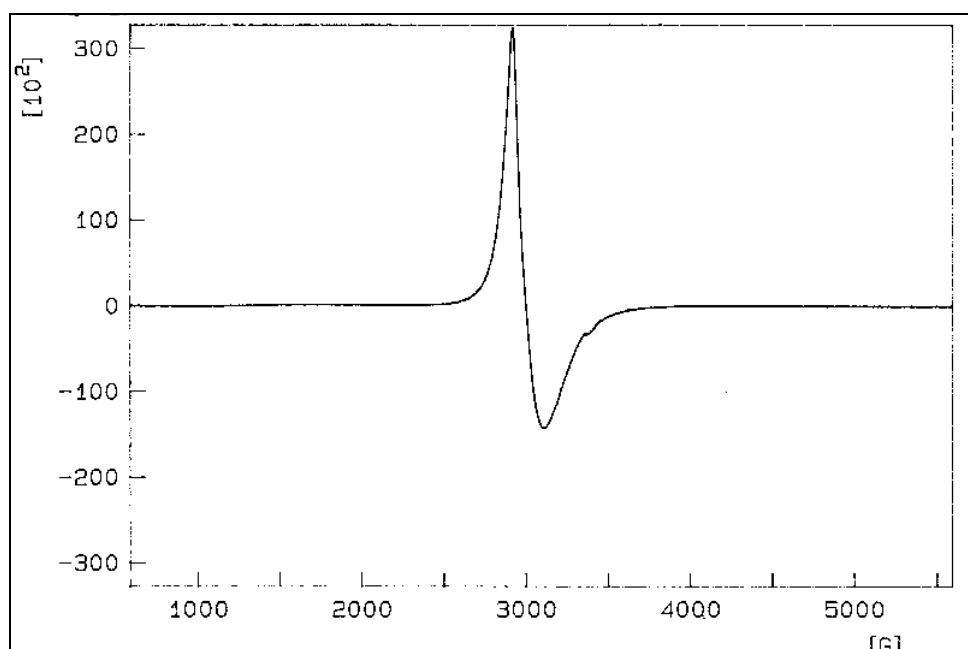


Figura 3.22. Espectro de EPR para a porfirina $\text{Co}^{\text{(II)}}\text{-TPyP}$ em estado sólido à temperatura de $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para todas as porfirinas polimetaladas não foram observadas muitas diferenças nos deslocamentos químicos dos fósforos quando se modificava o metal interno ao macrociclo porfirínico, mostrando com isto a pouca influência dos metais internos no deslocamento químico dos fósforos.

Seguem abaixo as tabelas com os valores de deslocamento químico para as porfirinas polimetaladas.

Tabela 3.12. Valores dos deslocamentos químicos do ^{31}P para as porfirinas derivadas do complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$.

Composto	$\delta\ ^{31}\text{P}$ (J Hz)	
$\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$	40,05 (36)	39,17 (36)
$\{\text{Co}^{\text{(II)}}\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$	39,30	39,03
$\{\text{Zn}^{\text{(II)}}\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$	38,24	-
$\{\text{Ni}^{\text{(II)}}\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$	38,60 (36)	38,15 (36)
$\{\text{Cu}^{\text{(II)}}\text{TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$	38,55 (36)	38,10 (36)

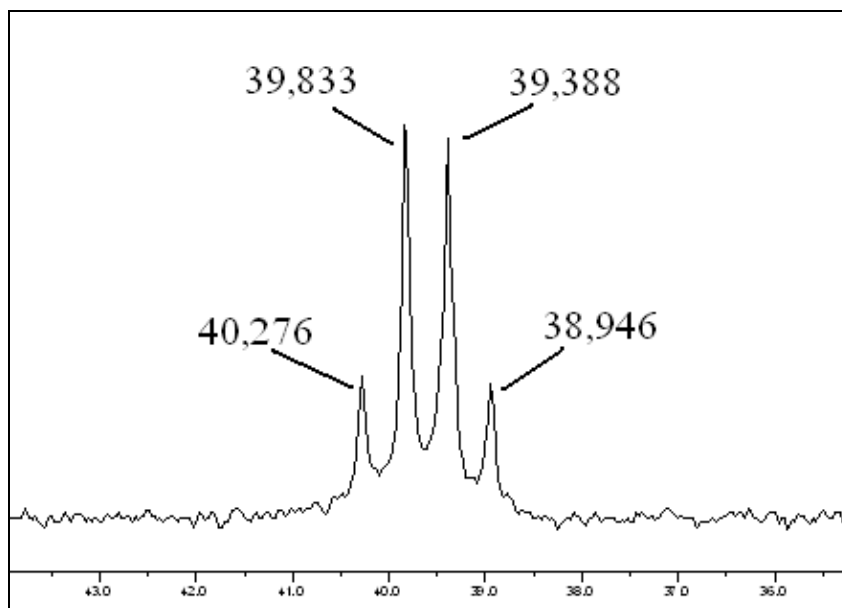


Figura 3.23. Espectro de ressonância magnética de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ para a porfirina $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})]_4\}(\text{PF}_6)_4$ em CH_2Cl_2 .

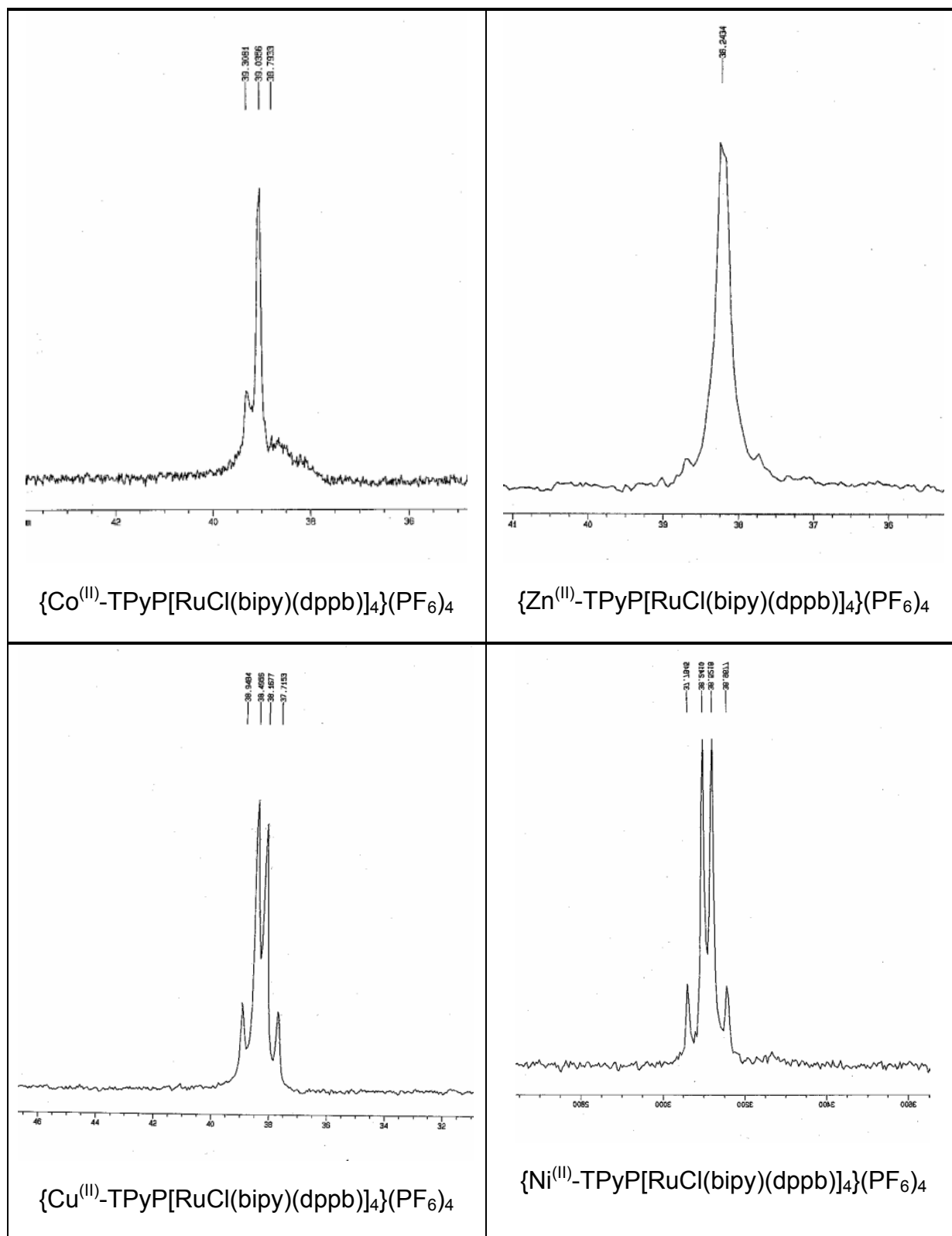


Figura 3.24. Espectro de ressonância magnética de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ para as porfirinas polirutenadas em CH_2Cl_2 .

1.20. Estrutura de Raios-X da porfirina $\{\text{Ni}^{\text{III}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$

As porfirinas derivadas do aqua complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ já foram estudadas e caracterizadas anteriormente⁴⁸. No presente trabalho obteve-se estrutura de raios-X somente para a porfirina polirutenada de níquel. Tal estrutura confirma a proposta para a macromolécula já apresentada anteriormente e supracitada.

A Figura 3.25 mostra a estrutura de raios-X para a porfirina $\{\text{Ni}^{\text{III}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$. Obteve-se também a estrutura de raios-X para o complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{Py})]$ (Figura 3.26), que representa a estrutura periférica da porfirina polimetalada. Através da análise das estruturas de raios-X foi possível comparar as distâncias e os ângulos de ligação de ambos os complexos, isolado e quando coordenado na porfirina. A Tabela 1.13 mostra as distâncias Ru-P quando está *trans* ao nitrogênio piridínico e quando está *trans* ao cloro. Pode-se observar que a distância Ru-P *trans* ao cloro é maior do que a distância da *trans* ao nitrogênio da piridina. Esse comportamento é provocado pelo maior efeito *trans* do átomo de cloro.

Tabela 3.13. Distancias de ligação (Å) de Ru-P para os complexos $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{py}]$ e $\{\text{Ni}^{\text{III}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ *trans* a átomos de cloro e nitrogênio

	$\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{py}]$		$\{\text{Ni}^{\text{III}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$	
	Ligação	Distância (Å)	Ligação	Distância (Å)
<i>Trans</i> a Cl	Ru(1)-P(11)	2,4289(9)	Ru(1)-P(1)	2,389(2)
<i>Trans</i> a N	Ru(1)-P(12)	2,3325(8)	Ru(1)-P(2)	2,332(2)

Para as demais ligações não se observaram diferenças significativas nas distâncias da porfirina polirutenada $\{\text{Ni}^{\text{III}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$, em comparação ao complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{Py})]$. Segue a tabela com os valores das principais distâncias e ângulos de ligação para ambos os complexos.

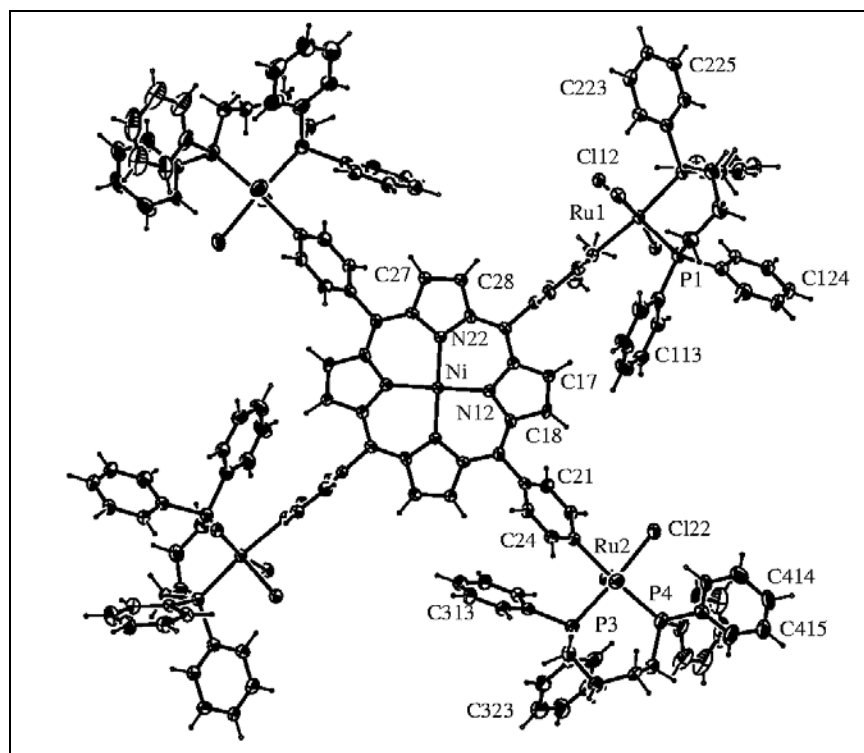


Figura 3.25. Estrutura de raios-x para a porfirina $\{Ni^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$

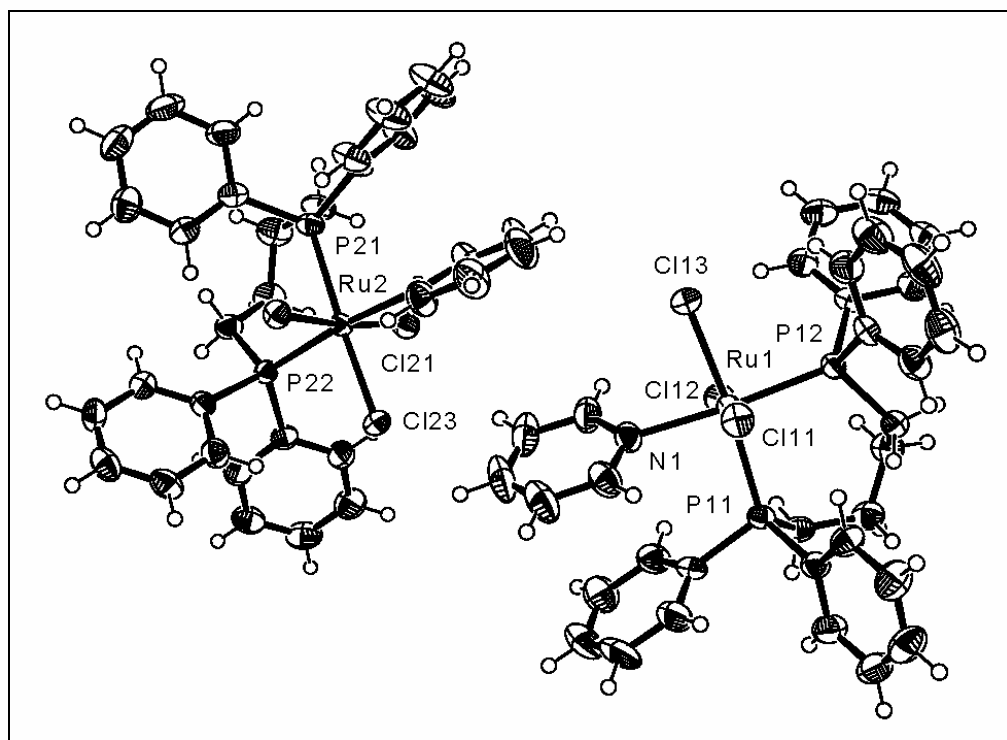


Figura 3.26. Estrutura de raios-x para o complexo *mer*- $[RuCl_3(dppb)(Py)]$

Tabela 3.14. Principais distâncias e ângulos de ligação para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(Py)] e para a porfirina {Ni^(II)-TPyP[RuCl₃(dppb)]₄}

[RuCl ₃ (dppb)py]	Distância (Å)	NiTPyP[RuCl ₃ (dppb)] ₄	Distância (Å)
Ru(1)-N(1)	2.193(3)	Ru(1)-N(11)	2.244(7)
Ru(1)-Cl(11)	2.3304(8)	Ru(1)-Cl(11)	2.335(3)
Ru(1)-Cl(12)	2.3632(8)	Ru(1)-Cl(12)	2.383(2)
Ru(1)-Cl(13)	2.3807(9)	Ru(1)-Cl(13)	2.336(3)
Ru(1)-P(11)	2.4289(9)	Ru(1)-P(1)	2.389(2)
Ru(1)-P(12)	2.3325(8)	Ru(1)-P(2)	2.332(2)
Ru(2)-N(2)	2.220(3)	Ru(2)-N(21)	2.217(7)
Ru(2)-Cl(21)	2.3405(8)	Ru(2)-Cl(21)	2.339(3)
Ru(2)-Cl(22)	2.3410(8)	Ru(2)-Cl(22)	
Ru(2)-Cl(23)	2.3760(8)	Ru(2)-Cl(23)	
Ru(2)-P(21)	2.4025(9)	Ru(2)-P(3)	
Ru(2)-P(22)	2.3278(8)	Ru(2)-P(4)	2.336(3)
		Ni-N(22) ⁱ	1.955(6)
		Ni-N(12) ⁱ	1.955(7)
	Ângulos		Ângulos
N(1)-Ru(1)-Cl(11)	87.97(8)	N(11)-Ru(1)-Cl(11)	85.8(2)
N(1)-Ru(1)-P(12)	175.30(8)	N(11)-Ru(1)-P(2)	173.29(19)
Cl(11)-Ru(1)-P(12)	91.82(3)	P(2)-Ru(1)-Cl(11)	94.11(9)
N(1)-Ru(1)-Cl(12)	90.61(8)	P(2)-Ru(1)-Cl(13)	94.60(9)
Cl(11)-Ru(1)-Cl(12)	177.83(3)	Cl(11)-Ru(1)-Cl(13)	169.53(8)
Cl(11)-Ru(1)-Cl(13)	90.05(3)	Cl(11)-Ru(1)-Cl(12)	92.10(8)
Cl(12)-Ru(1)-Cl(13)	91.45(3);	Cl(13)-Ru(1)-Cl(12)	93.97(9)
P(12)-Ru(1)-P(11)	94.47(3);	P(2)-Ru(1)-P(1)	92.58(8)
Cl(13)-Ru(1)-P(11)	173.93(3)	Cl(12)-Ru(1)-P(1)	178.86(9)

A semelhança das distâncias obtidas nos resultados cristalográficos mostra que o metal interno na porfirina (níquel) não interfere nas distâncias e nos ângulos de ligação do complexo periférico, comportamento este já observado para os resultados da caracterização dos outros complexos, já que não foram observadas alterações significativas quando era variado o metal interno.

A Figura 3.27 mostra as distâncias entre os rutênios periféricos e a distância total da molécula.

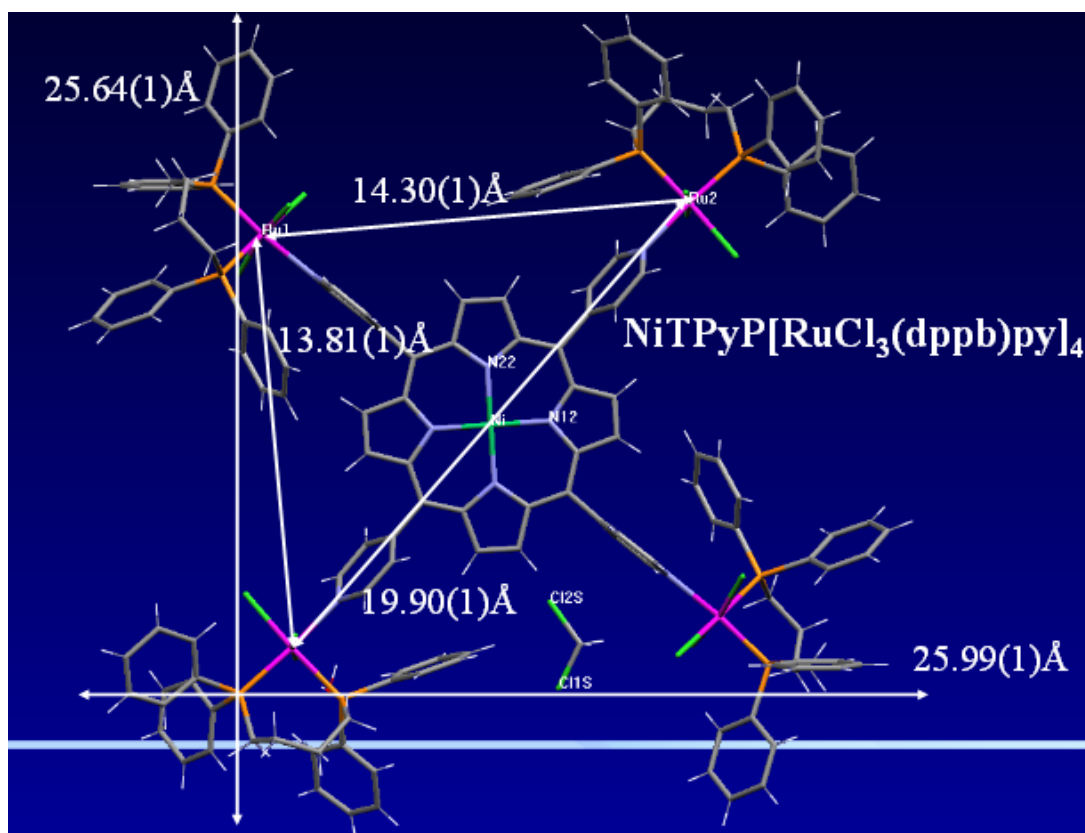


Figura 3.27. Estrutura da porfirina $\{Ni^{(III)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ com a distância da molécula e a distância entre os rutênios.

1.21. Obtenção filmes Langmuir-Blodgett em ITO com a porfirina $\{H_2-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$

Filmes de Langmuir-Blodgett foram obtidos com a porfirina $\{H_2-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$. Estes tipos de filmes são interessantes pela possibilidade de um alto controle da sua espessura. Em princípio, esta técnica se aplica somente à moléculas anfifílicas, entretanto, diversos trabalhos descritos na literatura mostram a grande diversidade de compostos imobilizados na superfícies de diferentes substratos^{72 - 79}. O presente trabalho imobilizou a porfirina $\{H_2-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ em ITO utilizando a técnica LB. Para a obtenção do filme de LB, diversos fatores foram analisados previamente. As condições experimentais são importantes para a obtenção de filmes de Langmuir de boa qualidade (e conseqüentemente, bons filmes LB), das quais podemos destacar os procedimentos de limpeza e os parâmetros

experimentais, tais como, preparo das soluções e velocidade de compressão do filme. A solubilidade da amostra em um solvente adequado (clororofórmio) foi fundamental para a confecção do filme. A velocidade de compressão foi de 20 mm.mim^{-1} .

A Figura 3.28 mostra as isotermas $\pi \times A$ e $\Delta V \times A$ utilizando água como subfase.

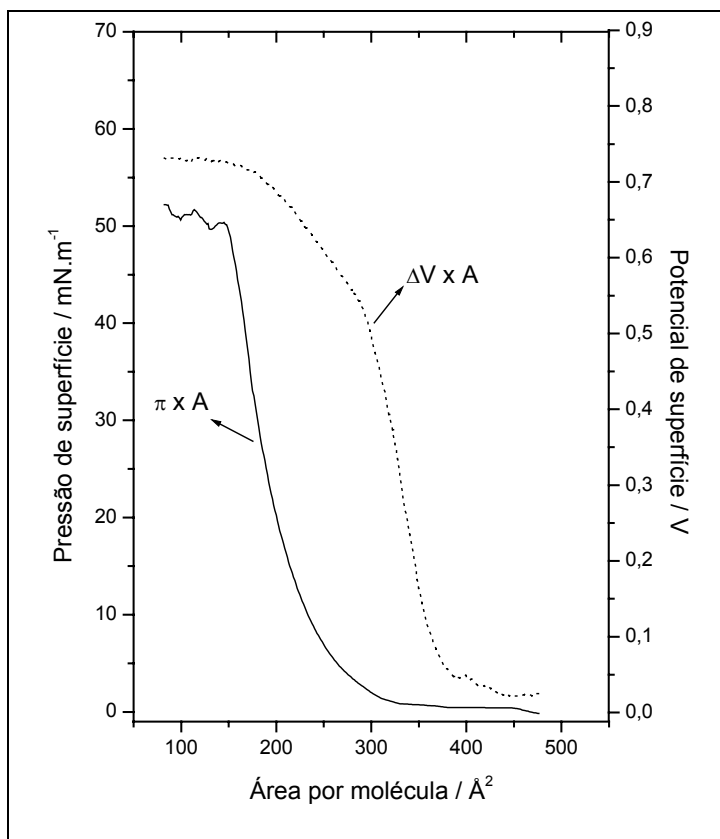


Figura 3.28. Isotermas ($\pi \times A$) e ($\Delta V \times A$) para uma monocamada da porfirina $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$, (comprimida) a velocidade de 20 mm.mim^{-1} .

A isoterma ($\pi \times A$) apresenta uma curva bem definida, podendo estimar (extrapolando para zero o potencial de superfície) uma área de 250 Å^2 por molécula. Na Figura 3.27 pode-se encontrar uma área de 666 Å^2 por molécula, mostrando que a porfirina não está planar na superfície da água. Se a porfirina estivesse perpendicular, a área seria de 270 Å^2 , o que sugere que a mesma se encontra nesta posição em relação ao plano da água. A isoterma ($\Delta V \times A$) mostra um potencial de superfície diferente de zero mesmo em uma área grande, indicando a formação de agregados logo após o início da compressão.

A estabilidade do filme de Langmuir foi avaliada realizando-se um experimento de histerese, o qual consiste em realizar ciclos de compressão/descompressão para uma monocamada (Figura 3.29). Mantendo-se a pressão de superfície em 30 mN.m^{-1} pode-se observar que após o primeiro ciclo o filme de Langmuir manteve-se estável.

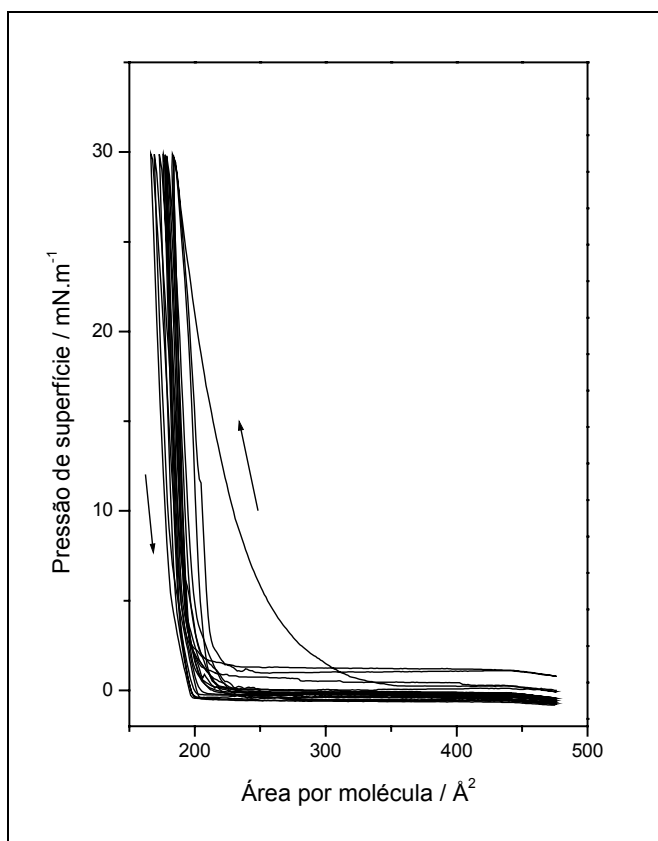


Figura 3.29. Ciclo de compressão/expansão para uma monocamada da porfirina $\{\text{H}_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$, comprimida a velocidade de 20 mm.mim^{-1} .

Com a otimização dos parâmetros experimentais, foi possível a obtenção de filmes Langmuir-Blodgett de qualidade e com controle de espessura. Os valores da taxa de transferência mostraram que os filmes LB obtidos foram do tipo Z, isto é, só depositam durante a retirada do substrato. Foram obtidos filmes LB em quartzo para a porfirina com 1, 21, 41 e 51 camadas e registrou-se um espectro de ultravioleta/visível (Figura 3.30), podendo ser observado um aumento linear da absorbância com o aumento do número de camadas, mostrando um controle na espessura do filme.

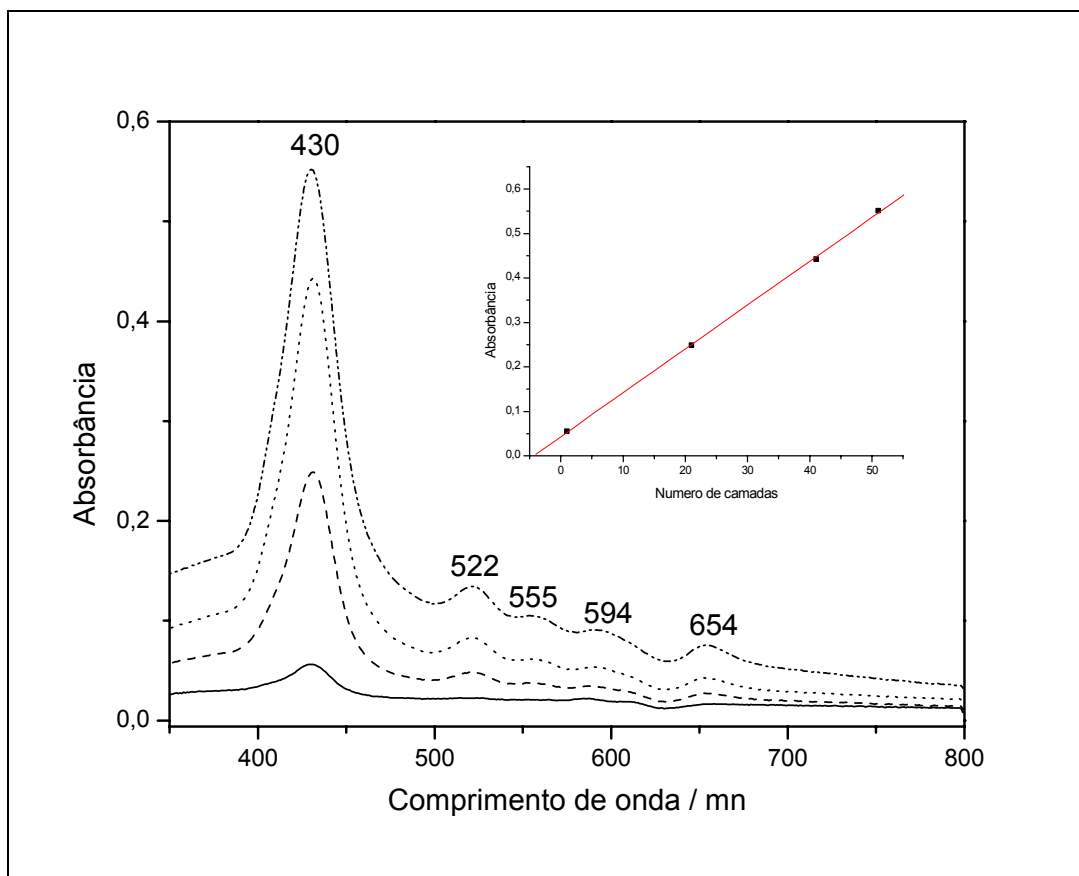


Figura 3.30. Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível para o filme LB da porfirina $\{H_2-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ em quartzo com aumento do número de camadas.

1.22. Obtenção de eletrodos modificados com a porfirina $\{Co^{III}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$

As porfirinas derivadas do *aqua* complexo *mer*- $[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$, quando aplicadas em potenciais próximos de -400 mV, formam um filme na superfície do eletrodo, que foi anteriormente caracterizado⁴⁸. Desse modo, no presente trabalho será apresentado somente o mecanismo para formação do filme na superfície do eletrodo.

Sucessivos ciclos voltamétricos mostraram um aumento da corrente de pico, que é característico de espécies imobilizadas na superfície do eletrodo, como mostra a Figura 3.31. Após a formação do filme na superfície de ITO registrou-se um espectro eletrônico do filme nas regiões do visível e infravermelho-próximo e foi observada a existência da transição de intervalência (Figura 3.32) característica de sistemas binucleares.

O mecanismo proposto para a caracterização dos filmes foi concretizado a partir da existência da transição de intervalência na região do infravermelho-próximo, à qual atribuiu-se a transição de intervalência Ru(II) → Ru(III). Observando-se tal mecanismo proposto (Figura 3.33), tem-se o seguinte comportamento para a formação do filme polimérico na superfície do eletrodo: quando a espécie de Ru(III) (≈ 390 mV) é reduzida na superfície do eletrodo, esta forma uma espécie intermediária de Ru(II), que então reage com a espécie de Ru(III) em solução, formando um complexo binuclear de valência mista. O mecanismo proposto para a polimerização eletroquímica das porfirinas polirutenadas foi baseado no comportamento eletroquímico em solução do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)], quando se observa a formação do complexo binuclear de valência mista [Ru₂Cl₅(dppb)₂], durante a voltametria cíclica do *aqua* complexo⁸⁰.

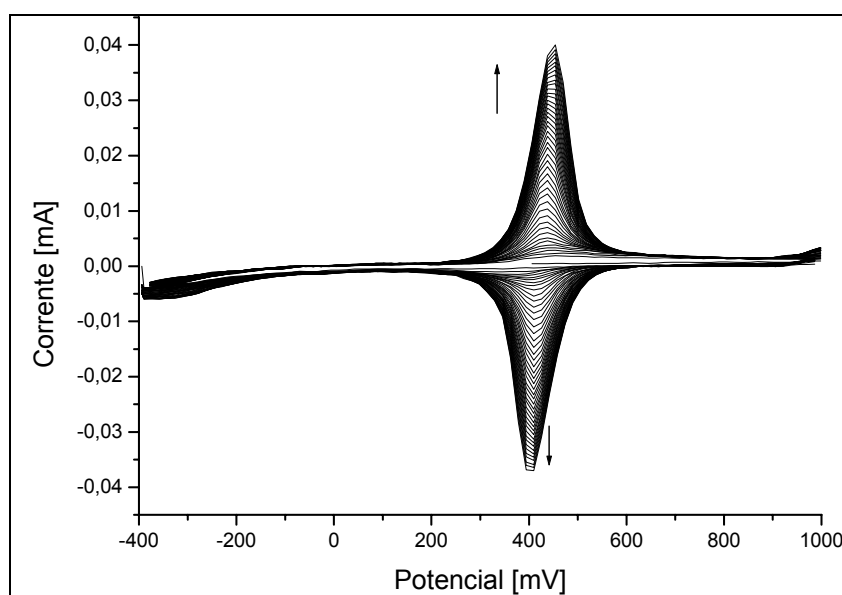


Figura 3.31. Voltamograma cíclico para a $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ em eletrodo de ITO; 1×10^{-4} mol.L⁻¹ em PTBA (0,1 mol.L⁻¹) em CH₂Cl₂ (velocidade de varredura – 100 mV/s) (90 ciclos).

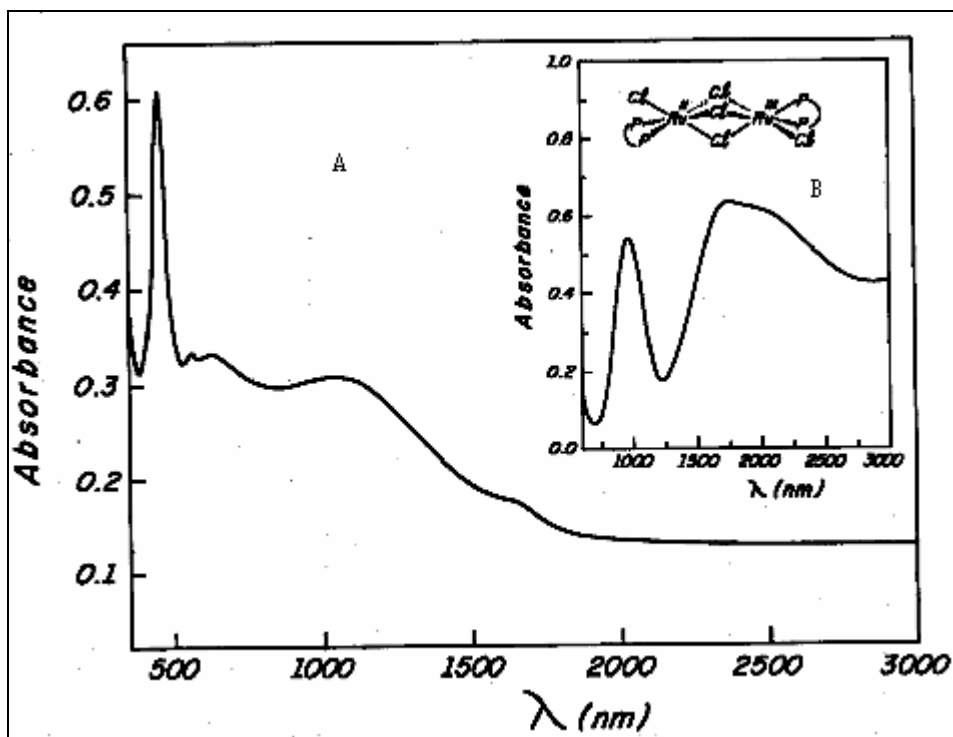


Figura 3.32. [A] Espectro de absorção molecular na região do visível/infravermelho-próximo para o filme obtido em ITO; e [B] para o complexo $[Ru_2Cl_5(dppb)_3]$ em CCl_4 .

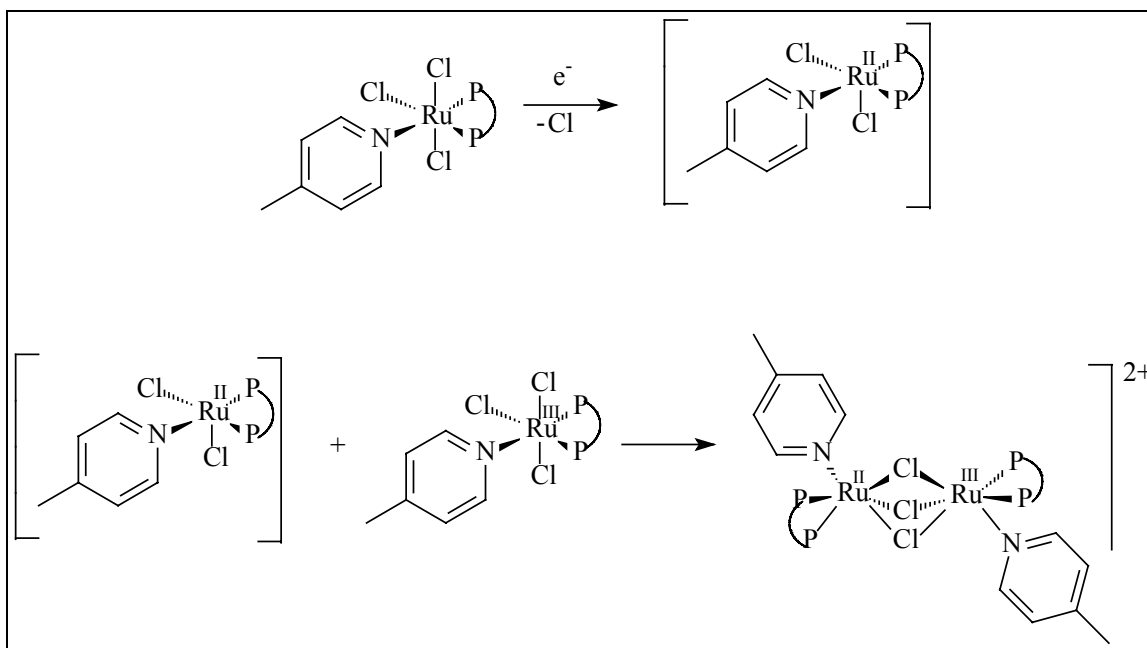


Figura 3.33. Mecanismo proposto para a eletropolimerização da porfirina polirutenada.

Sintetizou-se também a porfirina contendo somente 1 (um) grupo piridínico e promoveu sua reação com o aqua complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$ para a obtenção da porfirina a seguir:

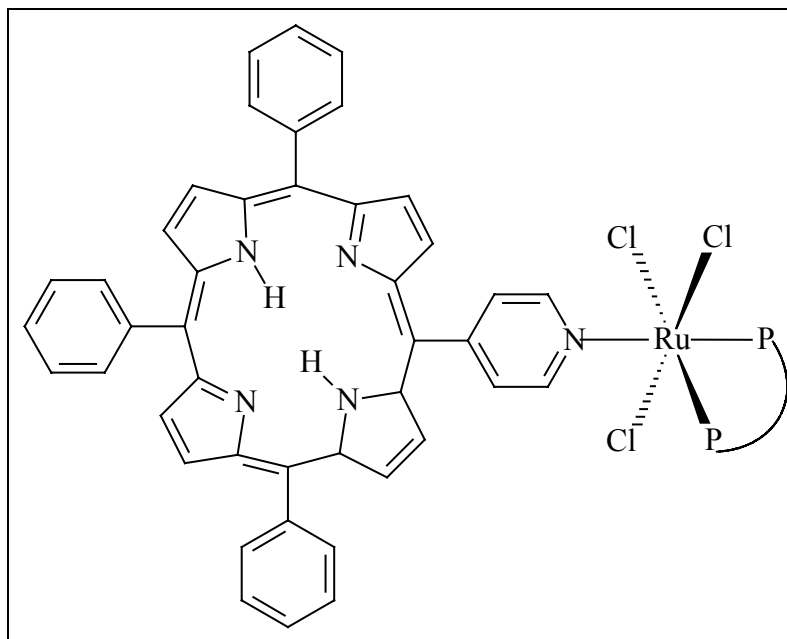


Figura 3.34. Estrutura da $\{TPPyP[RuCl_3(dppb)]\}$ (TPPyP = trifenilpiridilporfirina)

O complexo apresentado na Figura 3.34 foi caracterizado por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). O espectro de EPR (Figura 3.35) foi típico de estrutura rômica, com três valores de g . Este espectro de EPR foi comparado com o do complexo *mer*- $[RuCl_3(dppb)(4-pic)]$ (Figura 3.36) (semelhante ao do complexo periférico apresentado na Figura 3.34) já sintetizado e caracterizado no LERCI-UFSCar⁴⁹. Pode-se observar grande semelhança entre os espectros, confirmando a estrutura proposta na Figura 3.34. A Tabela 3.15 apresenta os valores de g para os dois complexos.

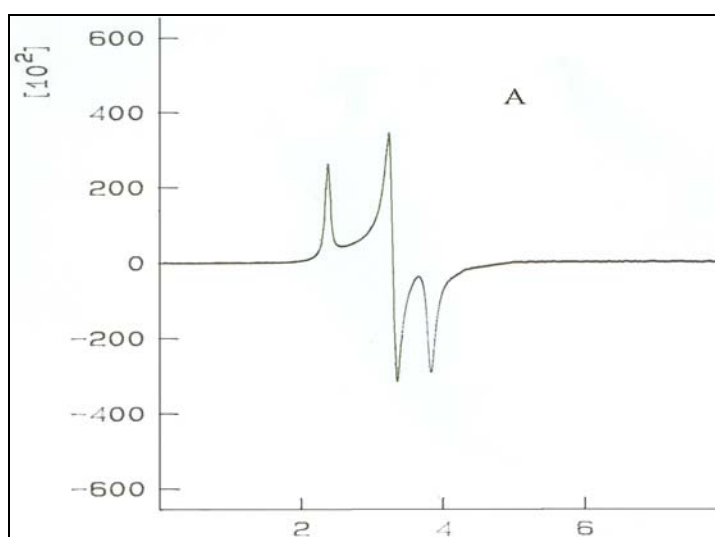


Figura 3.35. Espectro de Ressonância Magnética Eletrônica para o complexo $\{TPPyP[RuCl_3(dppb)]\}$ em solução de diclorometano á temperatura de $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

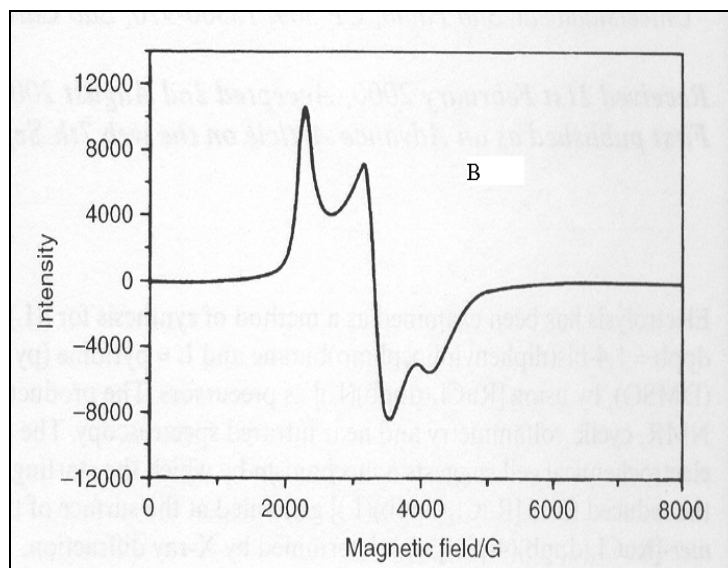


Figura 3.36. Espectro de Ressonância Magnética Eletrônica para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-pic)] em solução de diclorometano à temperatura de -160 °C.

Tabela 3.15. Valores de *g* para os complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-pic)] e {TPPyP[RuCl₃(dppb)]}

Complexo	<i>g</i> ₁	<i>g</i> ₂	<i>g</i> ₃
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-pic)]	2,49	2,10	1,86
{TPPyP[RuCl ₃ (dppb)]}	2,71	2,05	1,80

A estrutura obtida a partir da utilização de raios-x complementou o mecanismo proposto para a formação do filme, pois refinando-se adequadamente a estrutura foram observadas moléculas de água posicionadas para a formação de pontes de hidrogênio entre os cloretos dos rutênios periféricos, conforme demonstrado na Figura 3.36. Esta interação sugere a facilitação da formação de cloretos em ponte entre os rutênios, como proposto no mecanismo para a formação do filme.

Para o complexo representado na Figura 3.34, quando é aplicado um potencial para a redução do rutênio, o filme na superfície do eletrodo não é formado, ao contrário do que ocorre com o complexo onde existem quatro grupos periféricos, mostrando que é necessário mais de um grupo periférico para que esta formação ocorra. Provavelmente a maior solubilidade do filme formado neste caso, dificulta sua estabilização na superfície do eletrodo.

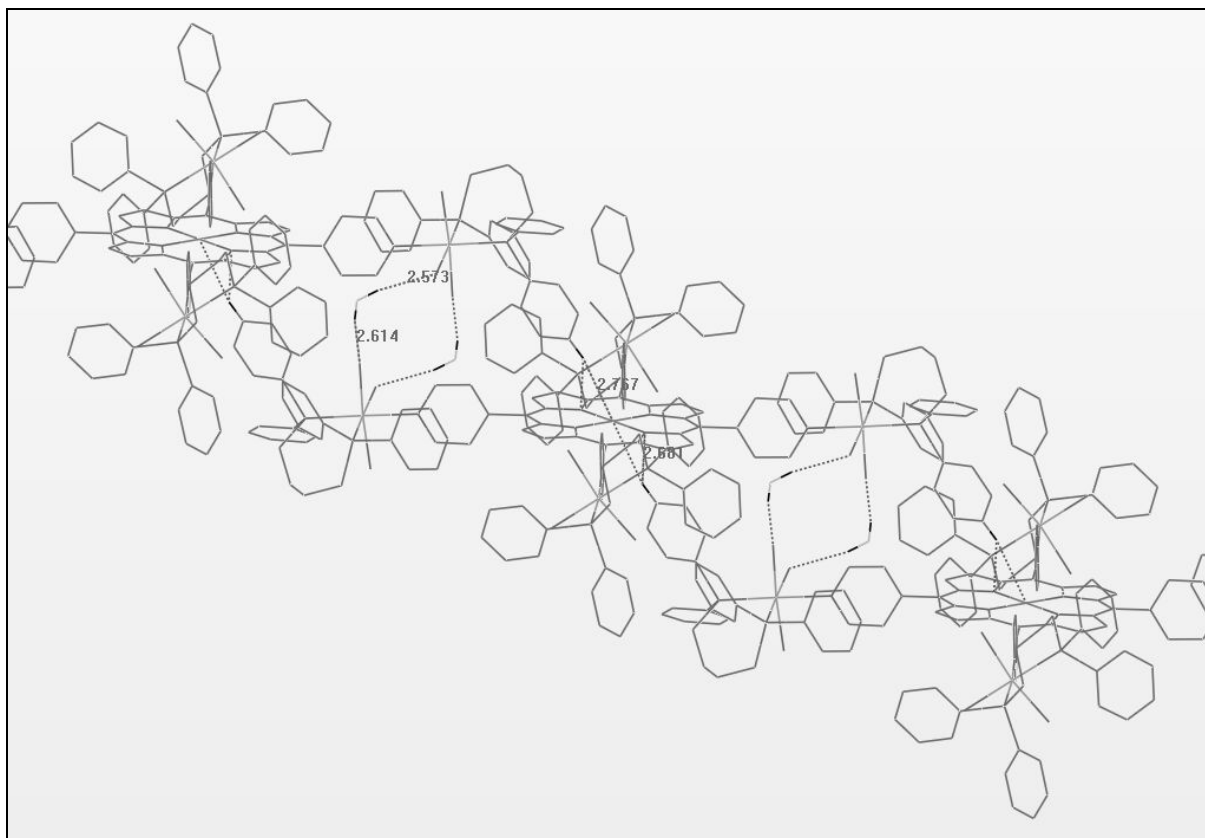


Figura 3.37. Estrutura mostrando moléculas de água fazendo pontes de hidrogênio entre os cloretos dos rutênios periféricos.

1.23. Considerações sobre eletrodos de carbono vítreo modificados com a porfirina $\{Co^{(III)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$

Filmes eletropolimerizados podem ser obtidos utilizando cobalto(II), níquel(II), cobre(II) e zinco(II) como metal interno da porfirina. Entretanto, somente o eletrodo modificado contendo cobalto foi utilizado neste trabalho para aplicações como sensores eletroquímicos, pois se mostraram mais ativos, conforme já apresentado na literatura^{23,29,30}. Também foram obtidos filmes com as porfirinas de níquel e cobre, entretanto os resultados não se mostraram promissores, como pode ser observado a partir dos voltamogramas cíclicos da dopamina para estes diferentes eletrodos (obtidos nas mesmas condições), apresentados na Figura 3.38.

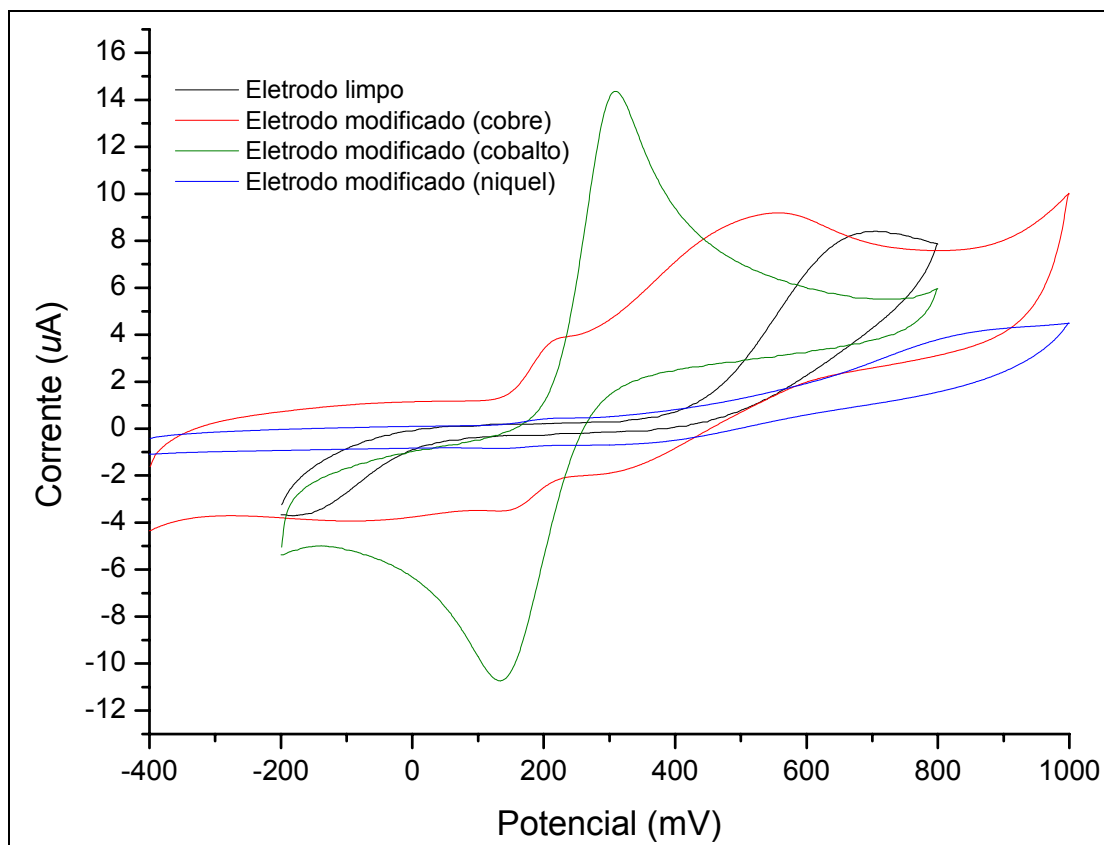


Figura 3.38. Voltamograma cíclico para a dopamina utilizando como modificados as porfirinas $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$, $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ e $\{\text{Ni}^{\text{II}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$. vs Ag/AgCl. $V = 50 \text{ mV/s}$

O eletrodo modificado utilizando carbono vítreo como substrato foi preferido, pois todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em meio aquoso, e estes se apresentaram mais estáveis e reprodutíveis.

Em todas as aplicações do eletrodo como sensores voltamétricos, foi obtido um filme com seis ciclos voltamétricos. Este valor de ciclos foi experimentalmente selecionado por apresentar melhor resposta frente aos analitos de interesse, já que filmes mais espessos passavam o eletrodo (mais de seis ciclos) e em filmes mais delgados (menos de seis ciclos) observaram-se correntes menos intensas nas respostas dos analitos de interesse.

O eletrólito utilizado foi trifluoracetato de sódio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) em pH 4, que foi previamente selecionado porque alguns analitos decompunham-se em meio básico, embora o eletrodo também tenha se mantido estável em meio alcalino.

A seguir serão feitas considerações de recobrimento de superfície, solubilidade e estabilidade do filme, que são fatores considerados importantes nas aplicações dos eletrodos modificados.

1.23.1. Recobrimento e solubilidade da superfície do eletrodo de carbono vítreo pela porfirina polirutenada

Diversos trabalhos na literatura mostram a resposta eletroquímica do filme após sua modificação em meio aquoso. Na maioria dos trabalhos^{27,28} com porfirinas polirutenadas, pode-se observar o processo redox do complexo de rutênio periférico. No presente trabalho, o filme obtido da porfirina $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ não apresentou tal processo em meio aquoso, logo após a sua confecção. Entretanto, em diclorometano (HTBA 0,1 mol.L⁻¹), o processo referente ao par redox Ru(II)/Ru(III) pôde ser observado, como mostra a Figura 3.39.

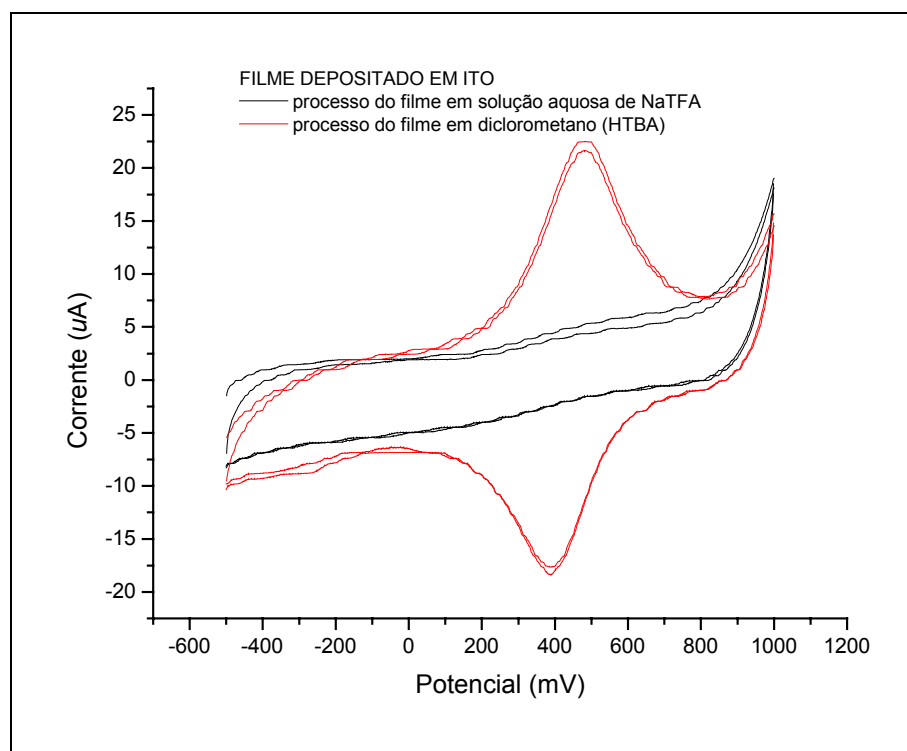


Figura 3.39. Voltamograma cíclico do filme da $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ sob ITO utilizando como eletrólito suporte HTBA (em CH_2Cl_2) e NaTFA (em água) em diferentes eletrólitos. $v = 100 \text{ mV/s}$, vs Ag/AgCl.

O filme foi atribuído como sendo hidrofóbico, pois em meio aquoso não apresentou processo redox, o que não pode ser atribuído à dissolução do filme pelo eletrólito, já que tal processo não ocorreu. Para a verificação de que o filme não se dissolveu em meio aquoso, o seguinte experimento foi preparado: depositou-se o filme em ITO, registrou-se um espectro de ultravioleta/visível e mediu-se a altura da banda Soret (0,070). Em seguida, registrou-se um voltamograma em meio aquoso e

nenhum processo redox foi observado. Feito isto, registrou-se novamente um espectro de ultravioleta e mediu-se a altura da banda Soret (0,076). A transição Soret é característica de sistemas macrocíclicos, portanto esta transição foi escolhida para acompanhar o experimento. A altura desta transição pode-se relacionar com a quantidade de material depositado sobre o eletrodo de ITO. Como nenhum material depositado na superfície do eletrodo foi dissolvido pela solução do eletrólito, esta transição manteve a mesma intensidade, como mostra a Figura 3.40.

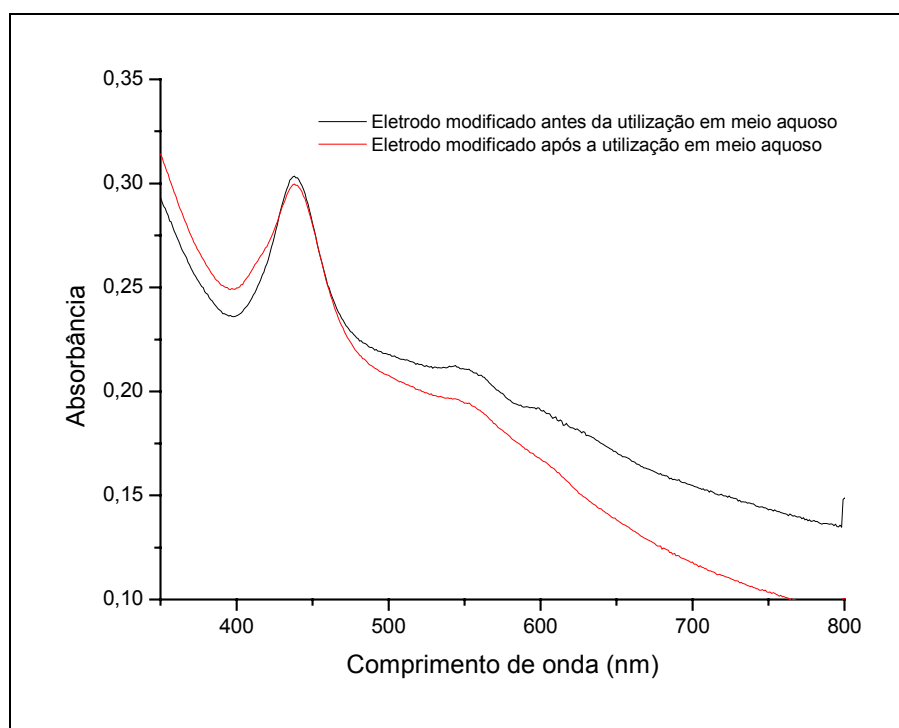


Figura 3.40. Espectro de absorção na região do visível do filme da porfirina $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ depositado em ITO.

Para verificar se toda superfície do eletrodo de carbono vítreo foi recoberta pelo filme contendo a porfirina, utilizou-se um composto eletroquimicamente conhecido, o hexacianoferrato ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) como probe. Para isto, registrou-se um voltamograma do hexacianoferrato em meio aquoso (KCl 0,1 mol.L⁻¹) utilizando eletrodo não-modificado (carbono vítreo). Em seguida, confeccionou-se o filme com seis ciclos voltamétricos no mesmo eletrodo e registrou-se novamente um voltamograma utilizando o mesmo eletrólito suporte. O processo do hexacianoferrato desapareceu completamente (Figura 3.41). Com o tempo, um pequeno processo foi observado, mas com corrente de pico menor e com um valor de ΔE_p muito maior ($\Delta E_p = 641 \text{ mV}$) do que o obtido para o

hexacianoferrato na ausência do filme ($\Delta E_p = 168$ mV). Este experimento mostrou que o filme obtido com a porfirina recobria totalmente a área do eletrodo, e com o tempo o hexacianoferrato penetra lentamente através do filme.

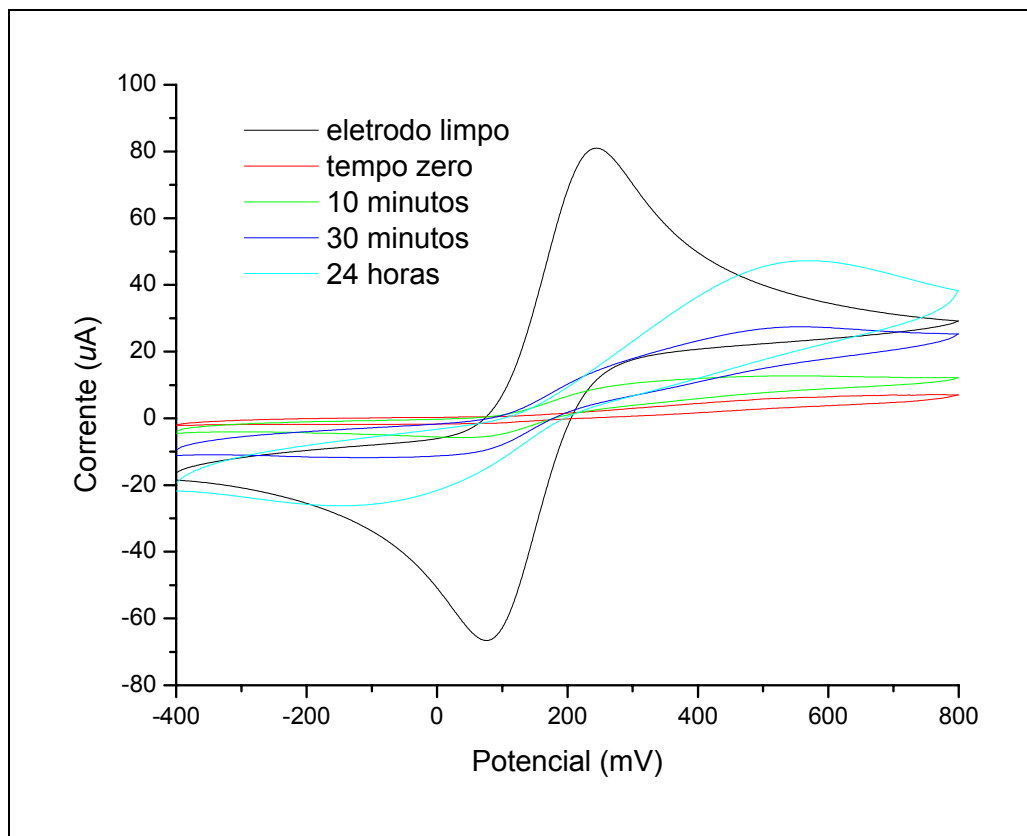


Figura 3.41. Voltamograma cíclico da solução contendo $K_4[Fe(CN)_6]$ antes e depois da modificação do eletrodo em meio aquoso de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV/s}$. vs ECS

1.23.2. Estabilidade do eletrodo modificado com a porfirina $\{H_2\text{-TPyP}[RuCl_3(dppb)]_4\}$

O eletrodo modificado com a porfirina foi submetido a diferentes pH's para verificação da sua estabilidade em soluções ácidas e básicas. Diferentemente das demais análises nas quais o filme foi obtido em eletrodo de carbono vítreo e com seis ciclos voltamétricos, este foi obtido com 90 ciclos em eletrodo de platina. Com o intuito de aplicação do filme como sensor para pH, o filme foi obtido propositalmente nestas condições.

O eletrodo manteve-se estável tanto em soluções ácidas como básicas como mostra a Figura 3.42. Todo o experimento foi acompanhado com o eletrodo de vidro e com o eletrodo de platina.

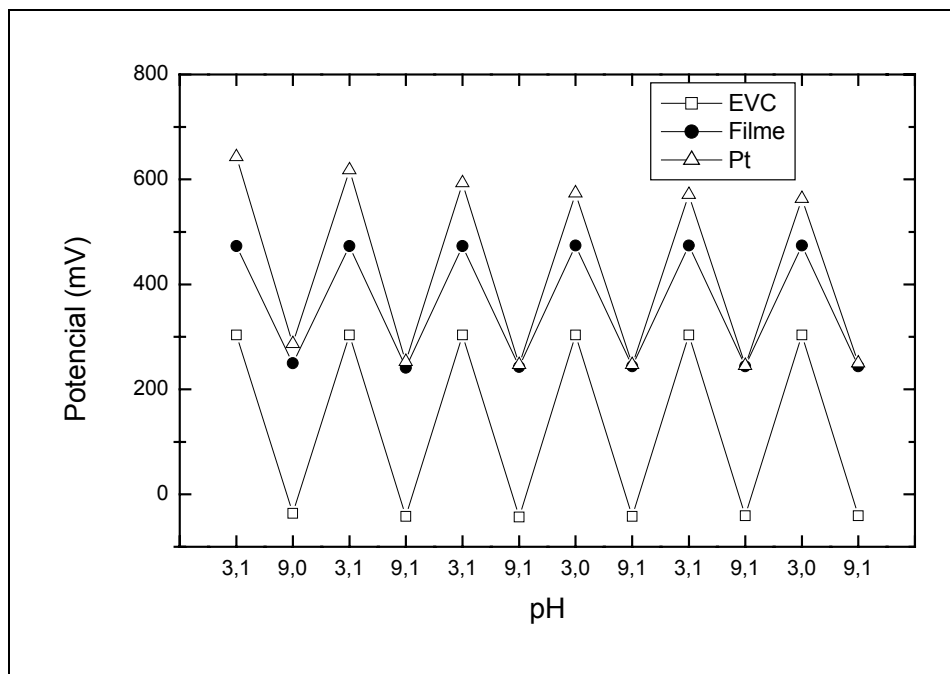


Figura 3.42. Estabilidade do eletrodo modificado com a porfirina $\{H_2-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ em diferentes pH's.

Comparativamente, o eletrodo modificado manteve-se estável em relação ao eletrodo de platina, que apresentou resíduos de potencial quando alternado em extremos de pH's, que para a análise de potenciometria é inadequado.

1.24. Aplicação dos eletrodos modificados

1.24.1. Desenvolvimento de sensores potenciométricos para medidas de pH utilizando eletrodo modificado com a porfirina $\{H_2-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$

Membranas de vidro têm sido utilizadas com muito sucesso como sensores de pH no último século. Mas essas membranas possuem limitações, tais como sua fragilidade e corrosão por ácido fluorídrico. Esses tipos de limitações têm incentivado pesquisadores a desenvolverem sensores para suprir essas

necessidades. E uma maneira é a modificação de eletrodos por filmes eletropolimerizáveis^{81,82,83,84}. Com este mesmo objetivo, um eletrodo de platina foi modificado com a porfirina polimetalada $\{H_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ por voltametria cíclica. O estudo anterior de estabilidade possibilitou a aplicação deste eletrodo como sensor potenciométrico para medidas de pH.

Inicialmente, foi avaliado o efeito da espessura do filme de $\{H_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ sobre a resposta potenciométrica. Foram realizados depósitos do filme com diversos números de ciclos voltamétricos: 90, 180 e 270. Após a formação dos filmes poliméricos sobre a superfície do eletrodo de platina, realizaram-se titulações (em triplicatas) de uma solução $1,02 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 com uma solução $9,58 \times 10^{-2}$ de $NaOH \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 3.43). A melhor resposta ($-46,1 \text{ mV/pH}$), quando comparado ao valor ideal (59 mV/pH), foi apresentada pelo eletrodo modificado obtido com 90 ciclos voltamétricos, embora não tenha sido observada muita diferença nas respostas potenciométricas para as outras espessuras. A Figura 3.44 apresenta a curva de calibração obtida com o eletrodo modificado com o filme. Os valores de potencial em função do pH foram monitorados com eletrodo de vidro durante a titulação.

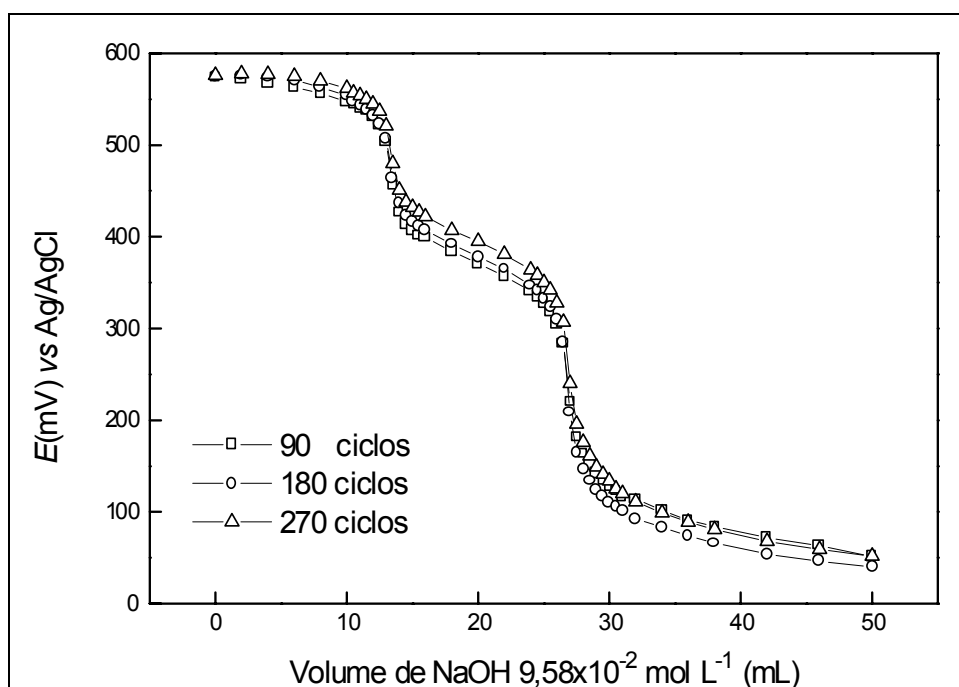


Figura 3.43. Estudo do efeito da espessura do filme de $\{H_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$. Titulação de uma solução $1,02 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 com uma solução $9,58 \times 10^{-2}$ de $NaOH \text{ mol L}^{-1}$.

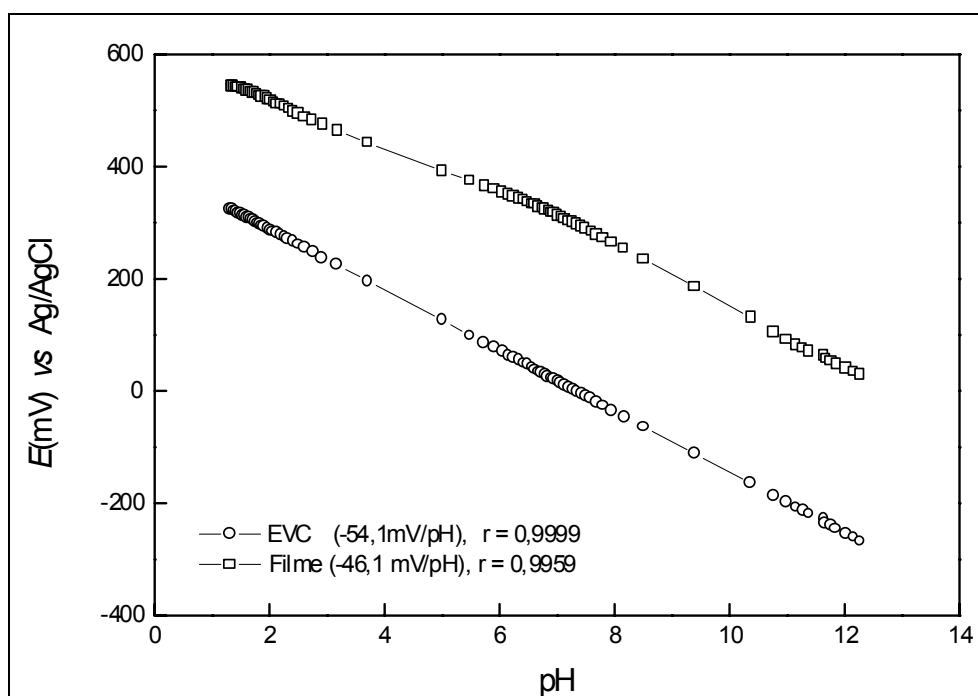


Figura 3.44. Curva analítica do eletrodo do filme de $\{H_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})_4\}$ em comparação com o EVC, 25°C.

A Tabela 3.16 mostra os dados do eletrodo modificado com o filme em comparação com o EVC (eletrodo de vidro combinado) obtido nas mesmas condições. O eletrodo mostrou boa reprodutibilidade e um tempo de resposta menor que 15 segundos, não apresentando efeito de memória em três séries de medidas potenciométricas realizadas.

Tabela 3.16. Dados do eletrodo modificado com o filme em comparação com EVC obtidos nas mesmas condições.

Eletrodo	Inclinação operacional (mV/pH)	Linearidade (intervalo pH)	Potencial operacional (mV)	Coefficiente de correlação (r)
EVC	-54,1	1,3 – 12,3	617,6	-0,9999
Filme	-46,1	1,3 – 12,3	396,2	-0,9959

A Figura 3.45 apresenta curvas potenciométricas obtidas com eletrodo modificado com o filme nas titulações de H_3PO_4 e HCl com NaOH. Na Tabela 3.17 estão reunidos os volumes de equivalência e os respectivos erros relativos obtidos nas titulações (em triplicatas), utilizando o eletrodo desenvolvido e o EVC. A Figura

3.46 apresenta o gráfico da primeira derivada do eletrodo de filme em comparação com EVC.

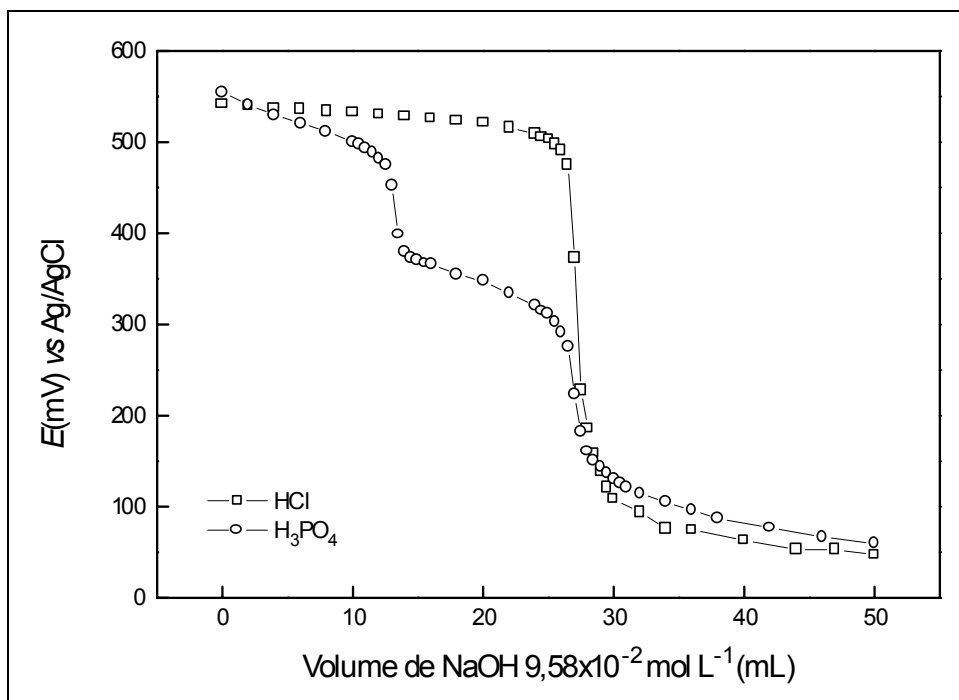


Figura 3.45. Titrulações potenciométricas dos ácidos (□) HCl $1,04 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e (○) H₃PO₄ $1,02 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $9,58 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando o eletrodo modificado com o filme de $\{H_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$.

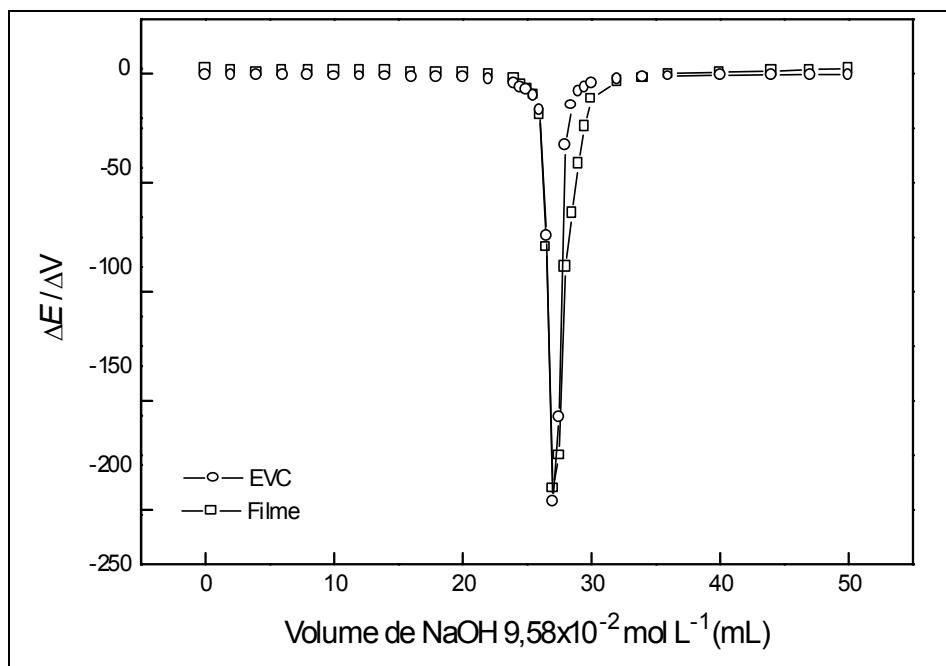


Figura 3.46. Gráfico da primeira derivada para o eletrodo do filme de $\{H_2\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ em comparação com o EVC.

As curvas de titulação monitoradas com eletrodo modificado com o filme apresentaram características semelhantes às aquelas obtidas com o EVC, com saltos potenciométricos bem definidos e boa concordância quanto aos perfis e volumes de equivalência. Os desvios padrão (n=3) calculados a partir dos volumes de equivalência para o eletrodo, foram da ordem de $\pm 0,05$ mL.

Tabela 3.17. Volumes de equivalência (mL) e os respectivos erros relativos obtidos nas titulações (n = 3), utilizando o eletrodo modificado com o filme e o EVC.

Ácido	Base	Filme	EVC	Erro relativo (%)
H ₃ PO ₄	NaOH	13,17 \pm 0,02	13,16 \pm 0,02	-0,07
		26,72 \pm 0,05	26,70 \pm 0,01	-0,07
HCl	NaOH	27,20 \pm 0,05	27,16 \pm 0,05	-0,15

Os resultados experimentais demonstraram que o eletrodo modificado com filme eletropolimerizado de porfirina do tipo “Building Blocks” na superfície do eletrodo de platina apresentou resposta potenciométrica sub Nerstiniana para um amplo intervalo de pH. O eletrodo usado como sensor nas titulações ácido-base possui boa reprodutibilidade dos potenciais e dos volumes de equivalência, sendo promissor em aplicações no monitoramento de íons H₃O⁺ em reações de neutralização, podendo ser usado como um procedimento alternativo ao eletrodo de vidro.

1.24.2. Determinação de Hidroquinona por voltametria cíclica utilizando o eletrodo modificado com a porfirina de cobalto.

Com o intuito de se obter filmes ativos na eletrocatalise de oxidação de hidroquinona, foi utilizado o filme obtido com a porfirina {Co^(II)-TPyP[RuCl₃(dppb)]₄}. O eletrodo modificado mostrou-se mais eficiente na detecção de hidroquinona quando comparado ao eletrodo de carbono vítreo sem o filme depositado, como demonstra a Figura 3.47, onde pode ser observado um deslocamento do potencial de oxidação para a região mais catódica (de 322 para 130 mV). Este deslocamento para potenciais menores mostrou uma diminuição de interferentes na detecção de hidroquinona, quando comparado ao eletrodo convencional. O valor de ΔE_p para o

eletrodo modificado foi de 211 mV, enquanto que para o eletrodo convencional foi de 530 mV.

Büttner e Holze⁸⁵ estudaram o uso de filmes de polianilina (PANI) em eletrodos de platina na eletrocatalise de oxidação de hidroquinona. Em seu trabalho, o ΔE_p para a resposta da hidroquinona em eletrodo limpo foi de 396 mV enquanto que para o eletrodo modificado com a polianilina foi de 63 mV, para o qual foi atribuído 1 (um) elétron na oxidação de hidroquinona. Este eletrodo mostrou-se bastante eficiente, embora não se tenha observado melhora na corrente de pico quando comparado ao eletrodo convencional. No mesmo estudo também se verificou a degradação do filme de polianilina com o tempo e a diminuição da resposta para a hidroquinona, comportamento este que não foi observado no presente trabalho.

No presente trabalho não foi possível determinar o número de elétrons envolvidos no processo utilizando a equação $\Delta E_p = 57/n$ mV (onde n = número de elétrons), como no trabalho de Büttner e Holze, pois o valor de ΔE_p foi muito elevado. Entretanto, como demonstrado na Figura 3.47, o eletrodo modificado apresenta melhor desempenho, tanto de potenciais de oxidação (potenciais mais catódicos) como de maior corrente de pico de oxidação em relação ao eletrodo convencional.

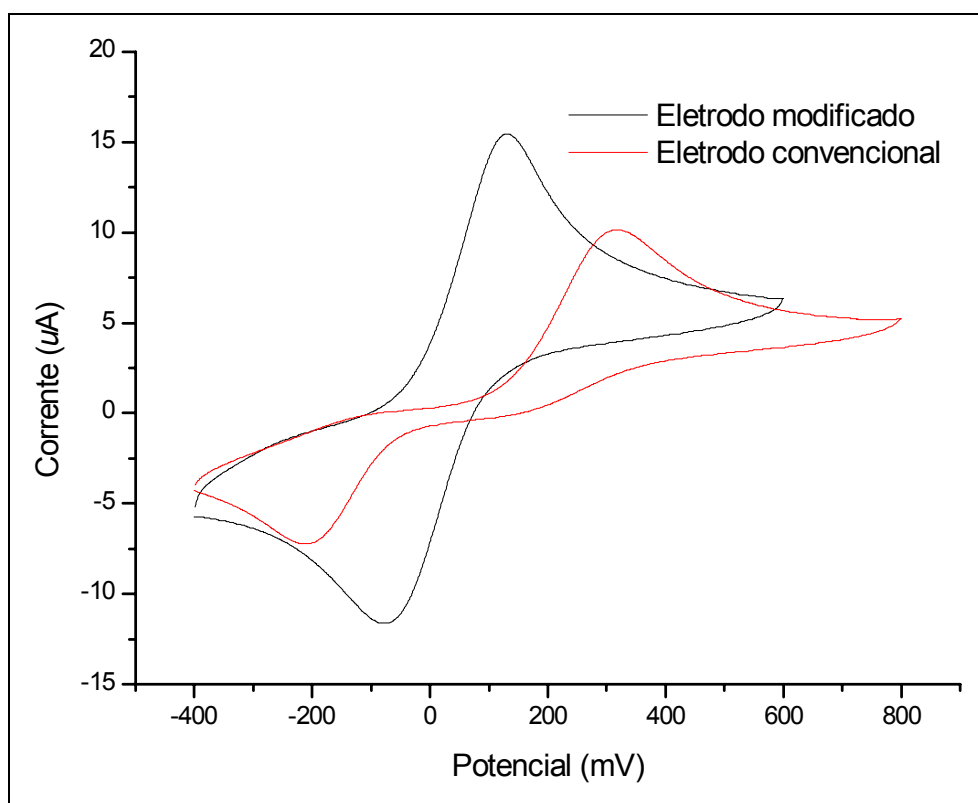


Figura 3.47. Voltamograma cíclico da hidroquinona, comparando-se a resposta do eletrodo modificado com a porfirina com a do eletrodo limpo em NaTFA 0,1 mol.L⁻¹ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl

A Figura 3.48 mostra o aumento linear da corrente de pico com o aumento da concentração de hidroquinona, sugerindo a possibilidade da determinação quantitativa de hidroquinona, apresentando a seguinte equação da reta:

$$I_{pa}(\mu\text{A}) = 0,899 + 1,197.C (\times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}).$$

Tal equação da reta foi obtida pela curva padrão (Figura 3.48), seguindo o método descrito no procedimento experimental.

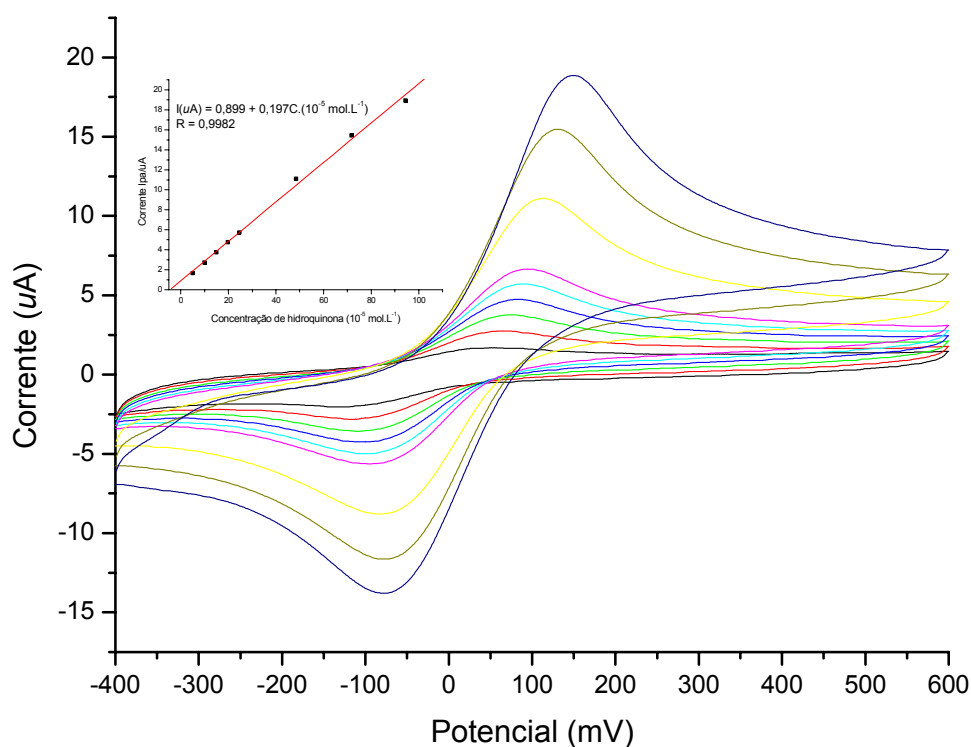
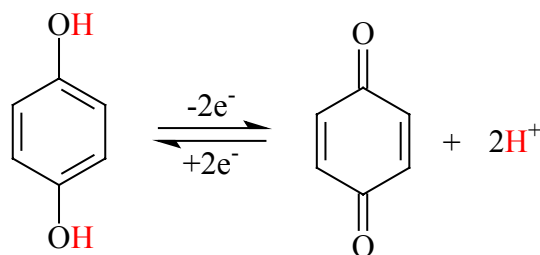


Figura 3.48. Voltamograma cíclico do filme de porfirina $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ com o aumento da concentração de hidroquinona em NaTFA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl

1.24.3. Determinação de 1,4-benzoquinona por voltametria cíclica utilizando o eletrodo modificado com a porfirina de cobalto.

A oxidação de hidroquinona leva à formação de benzoquinona. Essa oxidação pode ocorrer utilizando-se oxidantes brandos ou eletroquimicamente. Em ambos os casos este processo pode ser reversível, como mostra o esquema abaixo:



O eletrodo modificado com a porfirina de cobalto foi utilizado para determinar benzoquinona. O interesse em determinar benzoquinona é justificado, pois quando utiliza-se o eletrodo para a determinação de hidroquinona, esta pode

ser oxidada, formando benzoquinona. Assim, é relevante que o eletrodo seja sensível a ambos os analitos.

O eletrodo modificado respondeu para benzoquinona, entretanto quando comparado com o eletrodo convencional de carbono vítreo o deslocamento do potencial é relativamente pequeno, mas pôde-se observar um aumento nas correntes, como mostra a Figura 3.49, e melhor definição dos processos redox

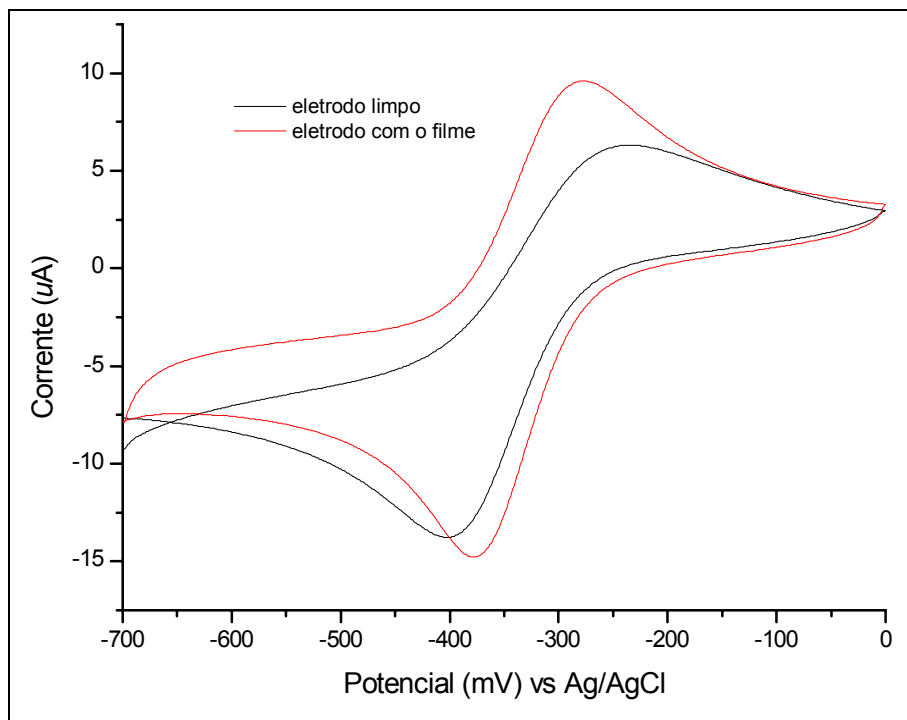


Figura 3.49. Voltamograma cíclico da benzoquinona, comparando-se a resposta do eletrodo modificado com a porfirina com a do eletrodo limpo em NaTFA 0,1 mol.L⁻¹ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s.

O valor de ΔE_p para o eletrodo modificado foi de 96 mV, enquanto que para o eletrodo convencional foi de 160 mV. Observando a Figura 3.49 pode-se identificar picos de oxidação e redução mais bem definidos com a utilização do eletrodo modificado.

Na Figura 3.50 observa-se um aumento linear da corrente de pico de oxidação com o aumento da concentração de benzoquinona, com a seguinte equação da reta:

$$I(\mu\text{A}) = 1,157 + 0,153 \cdot C (10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$$

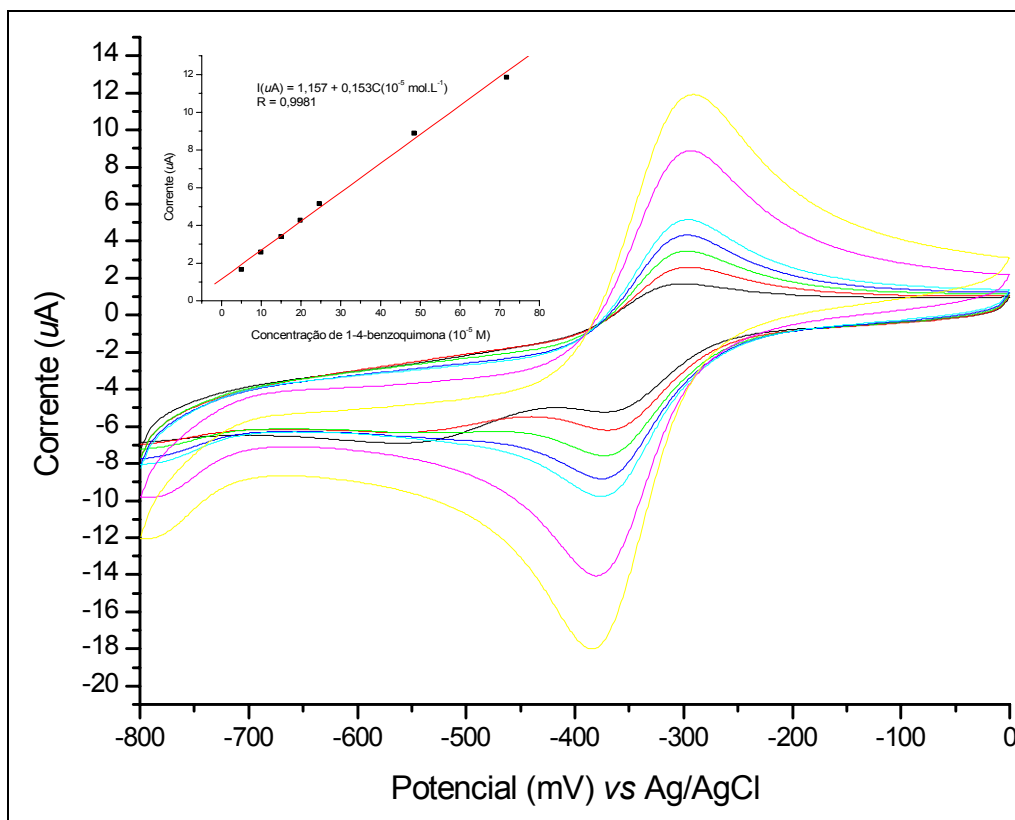


Figura 3.50. Voltamograma cíclico do filme de porfirina $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ com o aumento da concentração de benzoquinona em NaTFA $0,1 mol.L^{-1}$ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl

1.24.4. Determinação de Dopamina por voltametria cíclica utilizando o eletrodo modificado com a porfirina de cobalto.

A dopamina é um importante neurotransmissor do Sistema Nervoso Central e a sua determinação tem despertado grande interesse dos pesquisadores nas últimas décadas^{86,87}. A maioria dos estudos para a determinação de dopamina está centrada na seletividade dos métodos utilizados. Os métodos eletroquímicos têm se destacado neste sentido^{88,89,90,91}.

A resposta do eletrodo modificado com a porfirina de cobalto mostrou-se surpreendentemente melhor quando comparada com a do eletrodo convencional, como mostra a Figura 3.51. Nesta figura observa-se um deslocamento do potencial de oxidação da dopamina para a região mais catódica (de 678 para 310 mV). Este deslocamento de potencial possibilita uma análise de dopamina com diminuição de interferentes.

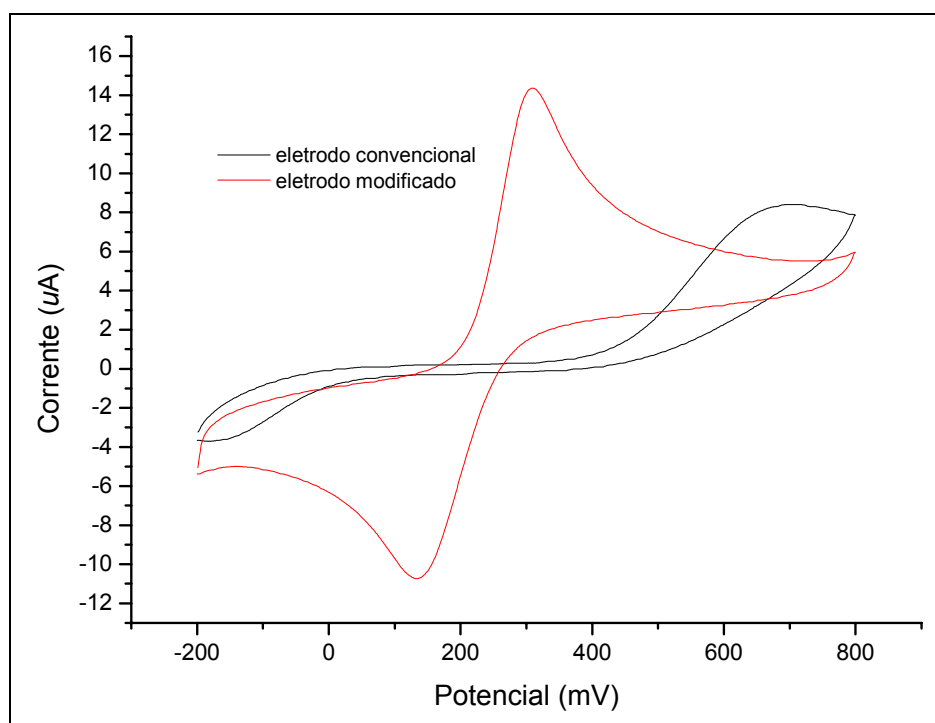
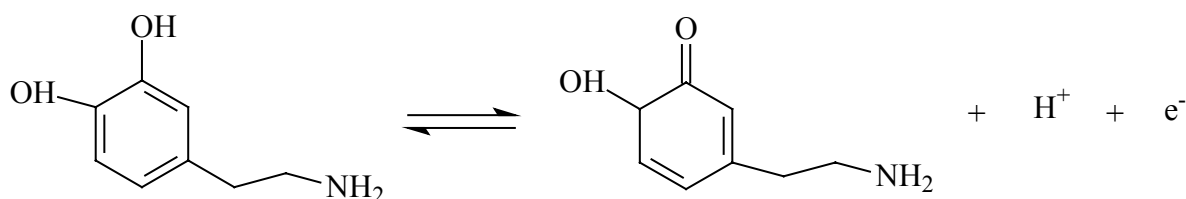


Figura 3.51. Voltamograma cíclico da dopamina comparando-se a resposta do eletrodo modificado com a porfirina com o eletrodo limpo em NaTFA 0,1 mol.L⁻¹ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl

Outro fator importante para a determinação de dopamina foi o aumento da corrente de pico e uma diminuição brusca do ΔE_p . O valor de ΔE_p para o eletrodo modificado foi de 174 mV. O processo da dopamina foi atribuído como sendo um processo para 1 (um) elétron, pois aplicando os valores na seguinte equação, $|E_p - E_{p/2}| = 56,6/n$ mV, obtem-se para $n = 1$ (um elétron) 56 mV, valor este que está bastante próximo ao valor teórico, que é de 56,6 mV.

O seguinte mecanismo da oxidação da dopamina foi proposto:



Na Figura 3.52 pode-se observar o aumento da corrente de pico com o aumento da concentração de dopamina. A curva de calibração apresentou a seguinte equação da reta:

$$I(\mu\text{A}) = 0,908 + 0,189 \cdot C (10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$$

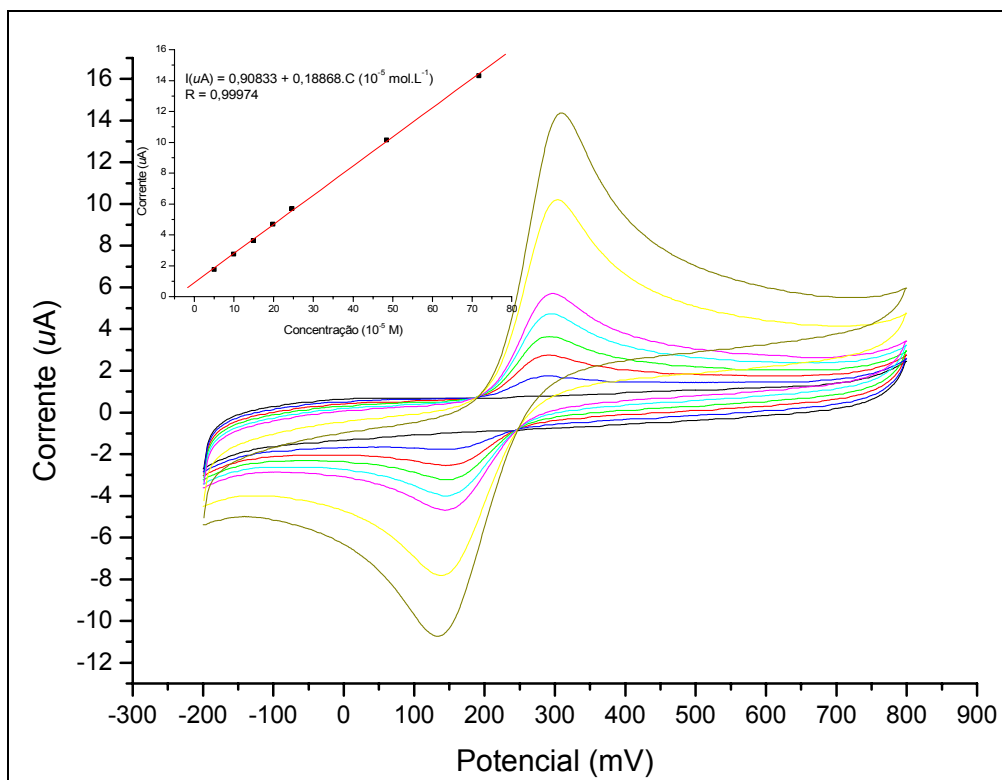


Figura 3.52. Voltamograma cíclico do filme de porfirina $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ com o aumento da concentração de dopamina em NaTFA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl

A curva de calibração mostra determinações seguras de dopamina na faixa de 10^{-3} a $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. O limite de detecção utilizando voltametria cíclica foi de $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Encontram-se na literatura diversos trabalhos com limite de detecção na faixa de micromolar^{45,92} entretanto este limite de detecção não tem relevância, pois para a determinação e quantificação de dopamina em fármacos a concentração de dopamina é em geral mais elevada do que micromolar sendo necessária a diluição da amostra, para que a concentração de dopamina fique na faixa linear de resposta do eletrodo.

O tempo de vida do eletrodo não foi determinado, mas o eletrodo modificado apresentou-se estável durante todas as medidas realizadas, as quais foram realizadas em duplicatas; e depois de algumas semanas de uso o eletrodo mostrou-se bastante reprodutível, podendo ser estimado o tempo de vida de alguns meses.

Em trabalho realizado por Angnes e colaboradores²⁶ a utilização de um eletrodo modificado com a porfirina polirutenada $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl(bipy)_2]_4\}^{5+}$ para a determinação de dopamina mostrou-se possível. O processo de modificação realizado foi através de imersão do eletrodo em uma solução contendo a

metaloporfirina, seguido da evaporação lenta do solvente (dip-coating). Entretanto, o potencial de oxidação de dopamina não foi deslocado e o mesmo encontra-se muito próximo do potencial do rutênio, podendo interferir na determinação, como mostra a Figura 3.53.

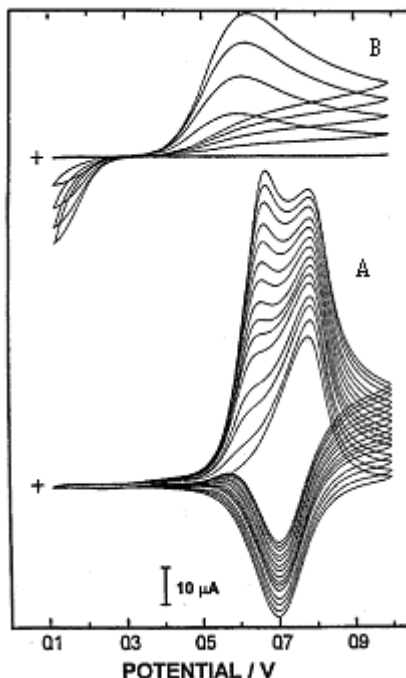


Figura 3.53. Voltamograma cíclico de uma solução (0,5-2,0 mol.L⁻¹) de dopamina (B) em eletrodo de carbono vítreo: (A) em eletrodo modificado com a porfirina tetrarutenada de cobalto; Tampão acetato 0,05 mol.L⁻¹ (pH 4,7) e [LiTFMS] 0,25 mol.L⁻¹ ²⁶.

A dificuldade neste tipo de processo de modificação (dip-coating) é evitar que a metaloporfirina se dissolva no eletrólito. Uma alternativa para este tipo de problema é a confecção de filmes eletropolimerizáveis. No trabalho realizado por Kang⁹³ e colaboradores foi sintetizada a ftalocianina (Figura 3.54) que foi eletropolimerizada sobre um eletrodo de carbono vítreo, o qual foi utilizado para a determinação de dopamina e ácido ascórbico, como mostra a Figura 3.55.

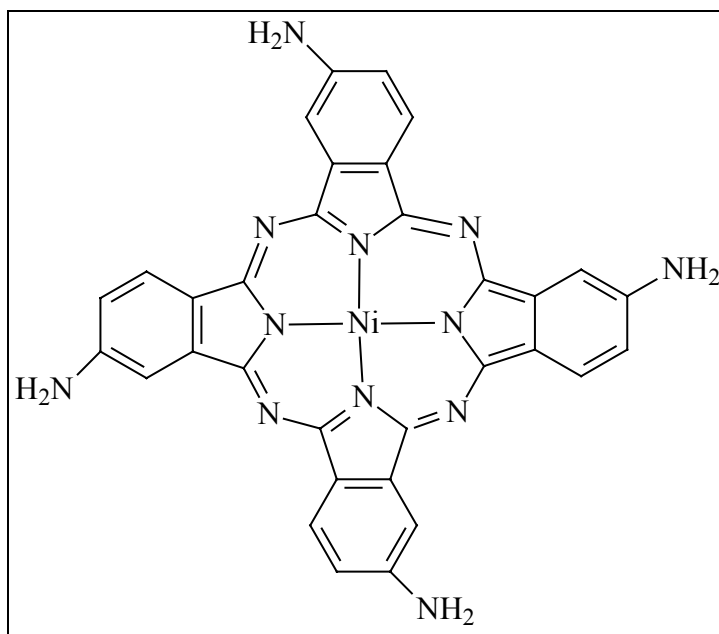


Figura 3.54. Estrutura da Ni(II)-4,4',4'',4'''-tetraaminofthalocianina

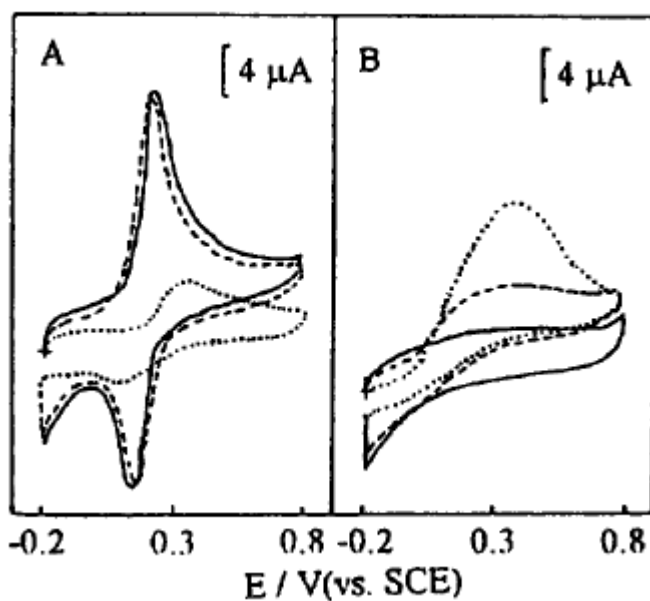
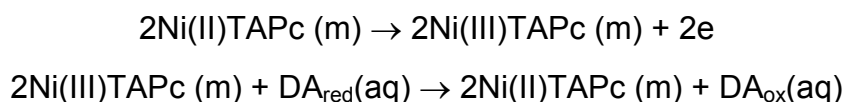


Figura 3.55. Voltamograma cíclico de $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de DA (A) e $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de AA (B) para o eletrodo não modificado (linha pontilhada), para o eletrodo modificado com p-NiTAPc (linha tracejada) e para o eletrodo modificado com Nafion (linha sólida). Tampão fosfato = $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH = 7,4); $v = 60 \text{ mV/s}^{93}$.

Ainda neste trabalho, foi atribuída pelos autores a direta participação do níquel na eletrocatalise da dopamina, como propõe o seguinte mecanismo:



Atribui-se ao níquel o papel da eletrocatalise, pois observou-se em 280 mV o processo de oxidação do Ni^{2+} para o Ni^{3+} , como mostra a Figura 3.56. Entretanto, esta atribuição não esclarece por completo a participação do níquel, pois se observa o processo de redução com forte intensidade (Figura 3.55 A). Se esse processo fosse do níquel não se observaria a redução, pois o níquel já estaria quimicamente reduzido com a oxidação da dopamina.

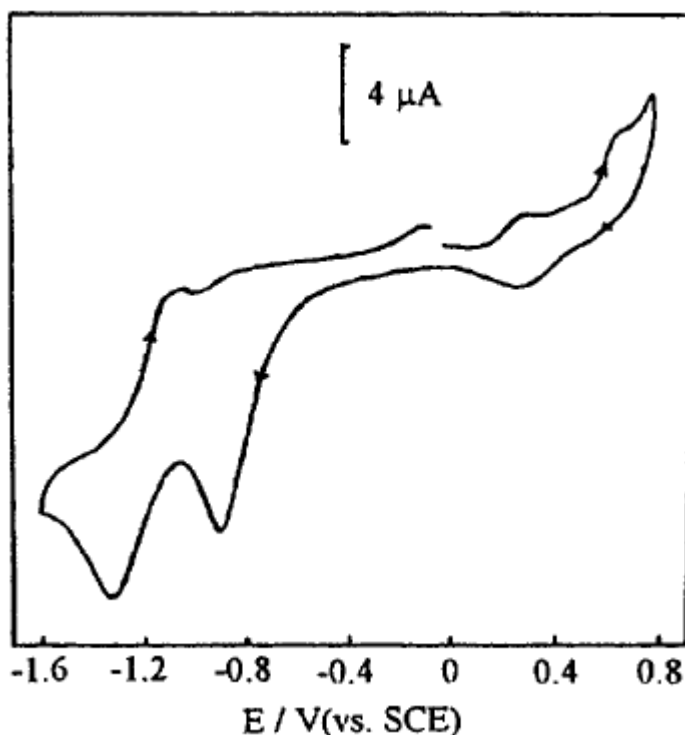


Figura 3.56. Voltamograma cíclico para 5 mmol.L^{-1} de NiTAPc em dimetilformamida. TBPA ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV/s}$

O presente trabalho foi mais cauteloso para a atribuição do mecanismo de eletrocatalise da dopamina. O que se pôde atribuir é a necessidade do cobalto como metal interno, como já descrito pela literatura, e que o filme atua como um mediador de elétrons, facilitando a transferência de elétrons no processo. Isso é coerente, pois não se observou nenhum processo em meio aquoso para o filme, e quando se adiciona algum analito (como a dopamina) o processo referente a dopamina aparece, tanto a sua oxidação como a sua redução.

1.24.4.1. Determinação de dopamina em fármacos por voltametria cíclica utilizando o eletrodo modificado com a porfirina de cobalto.

No presente trabalho é apresentado um método de determinação de dopamina por voltametria cíclica, utilizando uma curva de calibração. O eletrodo de carbono vítreo foi modificado com a porfirina de cobalto, e este foi utilizado para a determinação de dopamina em amostras reais. O medicamento utilizado (amostra real) foi obtido no Hospital “Santa Casa de São Carlos”. O valor de concentração determinado experimentalmente foi comparado com o descrito na embalagem do remédio, que especificava 10 mg de dopamina em 10 mL.

O procedimento experimental pode ser descrito da seguinte maneira: preparou-se uma solução com o medicamento (supostamente $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), com o mesmo eletrólito suporte utilizado para a obtenção da curva de calibração, e registrou-se um voltamograma (Figura 3.57). O voltamograma obtido não apresentou boa definição quando comparado com aqueles obtidos para a amostra padrão. Isso pode ser explicado, pois o fármaco apresentava-se em solução, e esta solução (solvente) não foi especificada na embalagem, e o aspecto do voltamograma pode variar, dependendo do pH da solução. Entretanto, o valor de corrente não foi alterado, portanto este valor pode ser utilizado para aplicação na equação da reta da curva de calibração, previamente preparada:

$$I(\mu\text{A}) = 0,90833 + 0,18868 \cdot C (10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$$

O valor da corrente do pico de oxidação da dopamina foi de 10,63 μA , e aplicando-o na equação da reta acima encontra-se o valor de concentração, que foi de $5,152 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Este valor foi muito próximo ao valor da solução preparada do fármaco ($5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Este resultado mostra a potencialidade do eletrodo modificado para aplicações em amostras reais.

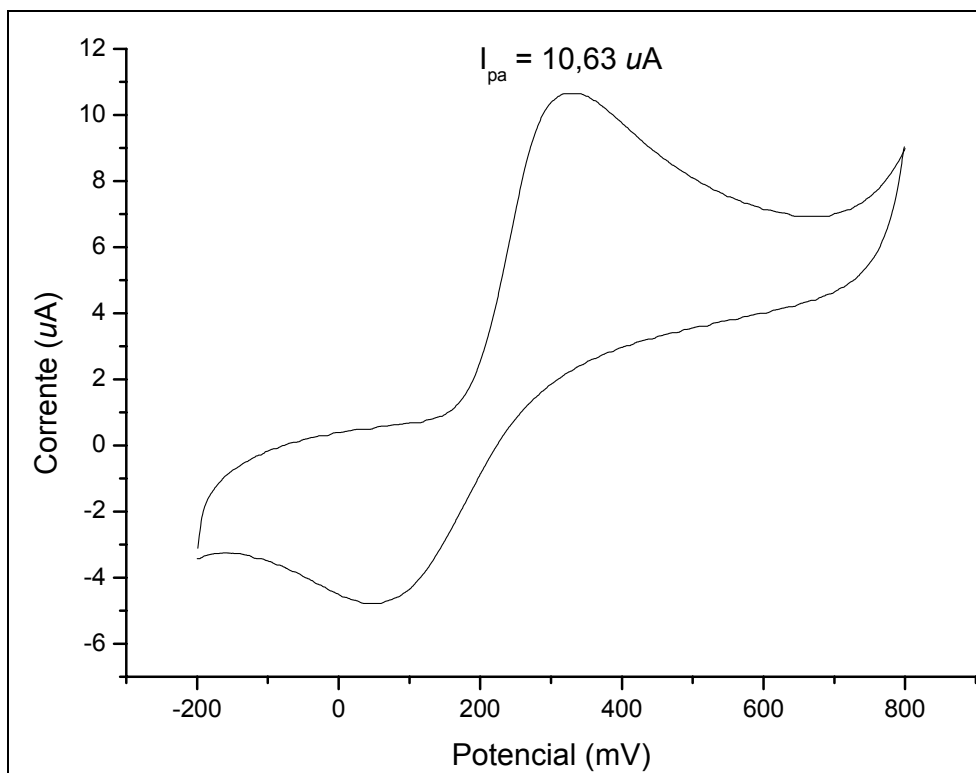


Figura 3.57. Voltamograma cíclico da dopamina ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) obtido em fármacos com eletrodo modificado com a porfina em NaTFA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl

1.24.4.2. Determinação de dopamina utilizando método espectrofotométrico

Para efeito de comparação foi feito um método espectrofotométrico para a determinação de dopamina. Prepararam-se diferentes concentrações de dopamina ($0,5$, $0,25$, $0,125$ e $0,0625 \text{ mmol.L}^{-1}$) e registrou-se os espectros de UV/Vis (Figura 3.58). O aumento da concentração de dopamina foi acompanhado pela banda em 280 nm . Construiu-se uma curva analítica com linearidade entre o intervalo de concentração de $0,5$ e $0,0625 \text{ mmol.L}^{-1}$, e utilizou-se esta curva para uma determinação em fármacos de dopamina.

Preparou-se uma solução do fármaco supostamente $0,25 \text{ mmol.L}^{-1}$ em HCl 1 mol.L^{-1} e registrou-se um espectro de UV/Vis. Na banda em 280 nm o máximo de absorção foi de $0,67$. Utilizando-se a equação da reta obtida na regressão linear da curva analítica, determinou-se o valor de concentração de dopamina ($0,26 \text{ mmol.L}^{-1}$) pelo método direto.

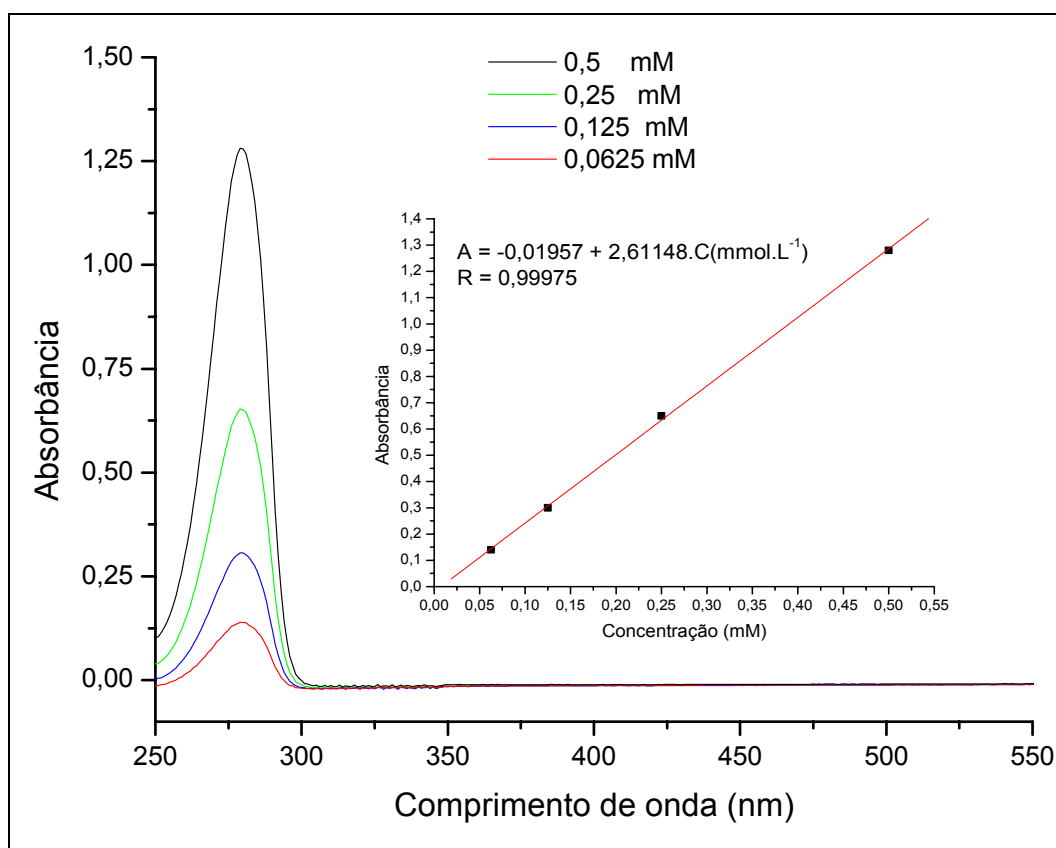


Figura 3.58. Espectro de absorção na região do UV/Vis com incrementos de concentração de dopamina em HCl 1 mol.L⁻¹.

1.24.5. Determinação de dopamina utilizando voltametria de onda quadrada

Muitos trabalhos descritos pela literatura utilizaram a técnica de voltametria de onda quadrada para determinar dopamina, pois é uma técnica bastante rápida e sensível, podendo determinar dopamina em concentrações na faixa de micromolar⁹⁴. O presente trabalho também utilizou esta técnica para determinar dopamina, como mostra a Figura 3.59, obtendo linearidade na faixa de μmolar .

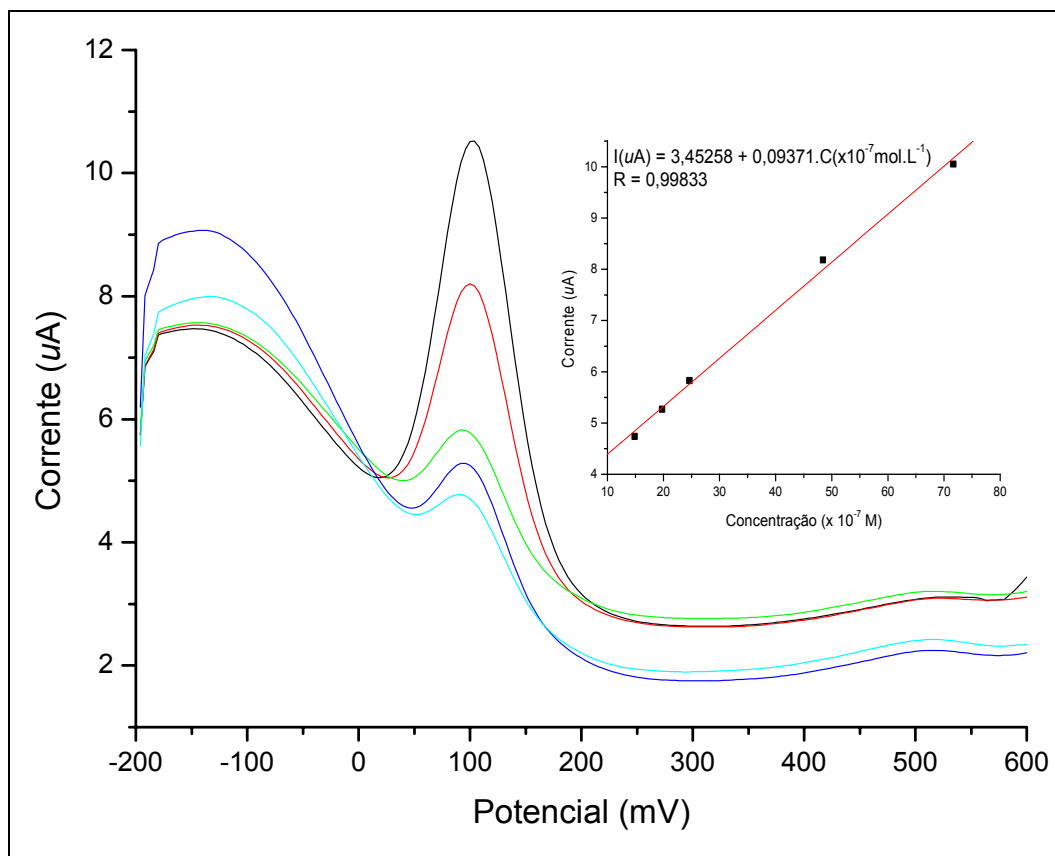


Figura 3.59. Voltamograma de onda quadrática do filme de porfirina com o aumento da concentração de dopamina em NaTFA 0,1 mol.L⁻¹ pH = 4,5. SW amplitude 25 mV; SW frequência 15 Hz. vs Ag/AgCl

No trabalho realizado por Raj e colaboradores⁹⁴ utilizando monocamadas catiônicas como modificador, foram determinados dopamina e ascorbato, a partir da voltametria de onda quadrada. Eletrodos de ouro foram modificados utilizando monocamadas catiônicas de 2,2'-ditiobisetanodiamina (I) e 6,6'-ditiobishexaamina (II) e utilizados para a determinação de dopamina (DA) e ascorbato (AA) (Figura 3.60).

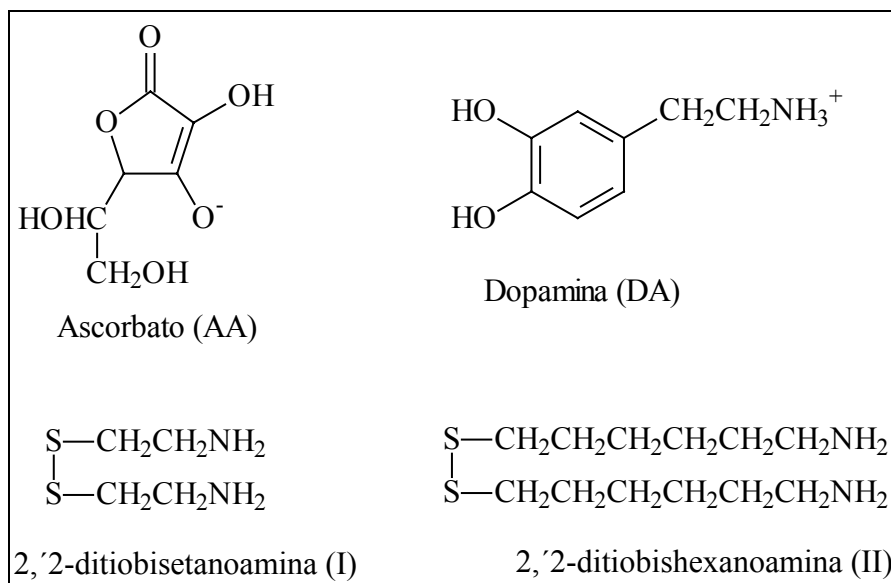


Figura 3.60. Representação estrutural de (I), (II), (DA) e (AA)⁹⁴.

Os autores do referido trabalho verificaram que a interação eletrostática da carga negativa do (AA) com a monocamada deslocou o potencial de oxidação para valores menos positivos e aumentou a corrente de pico. Por outro lado, a carga positiva da dopamina foi repelida pelo filme e o potencial de oxidação de DA deslocou-se para potenciais mais positivos, quando comparados com o eletrodo limpo. Esta propriedade do filme possibilita a determinação de DA na presença de AA. A Figura 3.61 (apresentada pelos autores) mostra o voltamograma de onda quadrada de DA e AA utilizando eletrodo limpo e eletrodo modificado. Pode-se observar que a resposta do eletrodo limpo de ouro não é possível ser distinguida com clareza para os processos da DA e do AA. Já quando se utiliza o eletrodo modificado, a separação dos processos é observada com bastante definição. Neste trabalho não existe a presença de metais no modificador, e os processos observados são dos respectivos analitos; diferentemente do trabalho de Kang e colaboradores⁹³, onde o processo foi atribuído como sendo processo do níquel. No presente trabalho não foi determinada a dopamina na presença de ácido ascórbico, entretanto também foi possível determinar ácido ascórbico, como será mostrado a seguir.

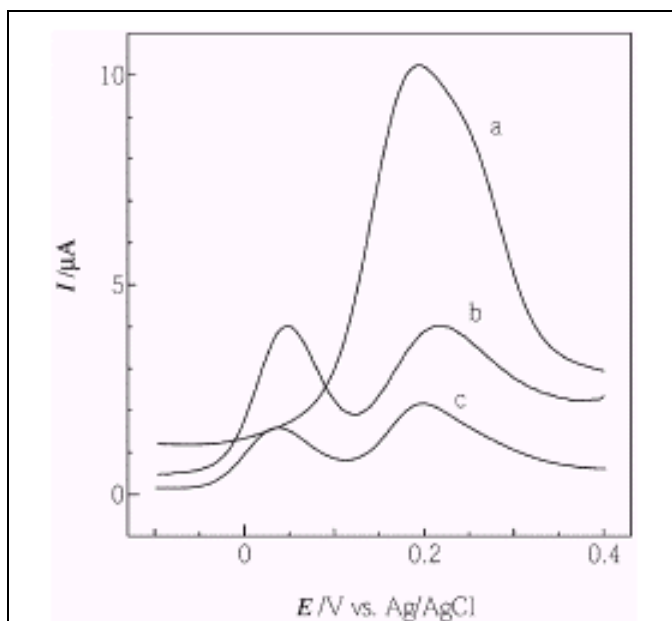


Figura 3.61. Voltamograma de onda quadrada para DA e AA em: (a) eletrodo limpo; (b) eletrodo modificado com (I) e (c) eletrodo modificado com (II)⁹⁴.

1.24.6. Detecção de Ácido Ascórbico por voltametria cíclica utilizando o eletrodo modificado com a porfirina de cobalto.

A determinação do teor de ácido ascórbico é de grande importância em medicamentos e alimentos. A ingestão regular de ácido ascórbico é necessária para humanos, uma vez que o organismo não é capaz de sintetizá-lo^{95,96}. Embora ocorra naturalmente em frutas e outros alimentos, muitos produtos, como os sucos, recebem uma quantidade adicional deste analito, cuja função também é de atuar como antioxidante. Por esses motivos a sua quantificação se torna necessária.

Dentre os métodos eletroanalíticos para a determinação de ácido ascórbico, destacam-se a voltametria de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo⁹⁷, a voltametria cíclica com eletrodo de platina modificado com poli-ácido glutâmico⁹⁸, entre outros^{99 - 104}.

Com o intuito de se obter filmes ativos na detecção de ácido ascórbico, foi utilizado o filme obtido com a porfirina $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$. As especificações de confecção do filme e as condições de análise encontram-se descritas na parte experimental.

O eletrodo modificado mostrou-se mais eficiente na detecção de ácido ascórbico, quando comparado ao eletrodo de carbono vítreo sem o filme depositado

(Figura 3.62), já que no primeiro se observa um deslocamento do potencial de oxidação de para a região mais catódica (de 385 para 155 mV). Este deslocamento para potenciais menores mostra uma diminuição de interferentes na detecção de ácido ascórbico, quando comparados com eletrodos convencionais.

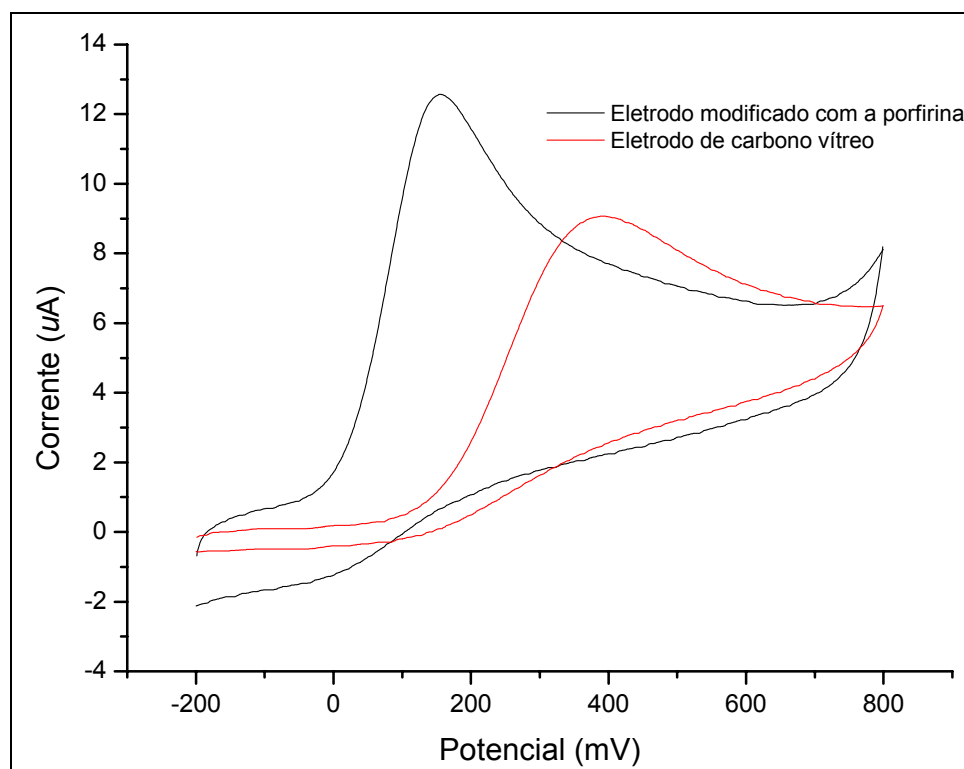


Figura 3.62. Voltamograma cíclico do ácido ascórbico, comparando-se a resposta do eletrodo modificado com a porfirina com a do eletrodo limpo em NaTFA 0,1 mol.L⁻¹ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl

A melhora na resposta eletroquímica do eletrodo modificado foi tanto no potencial como na corrente. O potencial deslocou-se para regiões de menos interferentes e a corrente de pico foi mais intensa e mais bem definida mostrando, com isso, que o eletrodo modificado com o filme de porfirina produz uma melhora justificável para o uso deste eletrodo para a determinação quantitativa de ácido ascórbico. A oxidação eletroquímica de ácido ascórbico por eletrodos convencionais já é conhecida na literatura, e não foi esperado um processo reversível com o uso do eletrodo modificado com a porfirina.

Na Figura 3.63 pode-se observar o aumento linear da corrente de pico de oxidação com o aumento da concentração de ácido ascórbico, obtendo a curva de calibração para a determinação deste analito, apresentando a seguinte equação da reta:

$$I_{pa}(\mu A) = 1,10298 + 0,1601 \cdot C (10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$$

A faixa de detecção foi de 5×10^{-5} a 1×10^{-3} mol.L⁻¹. O limite de detecção foi em torno de 1×10^{-5} mol.L⁻¹. O tempo de vida do eletrodo não foi determinado, mas o eletrodo modificado apresentou-se estável durante todas as medidas realizadas, as quais foram realizadas em duplicatas, e depois de algumas semanas de uso o eletrodo mostrou-se bastante reproduzível, podendo ser estimado o tempo de vida de alguns meses.

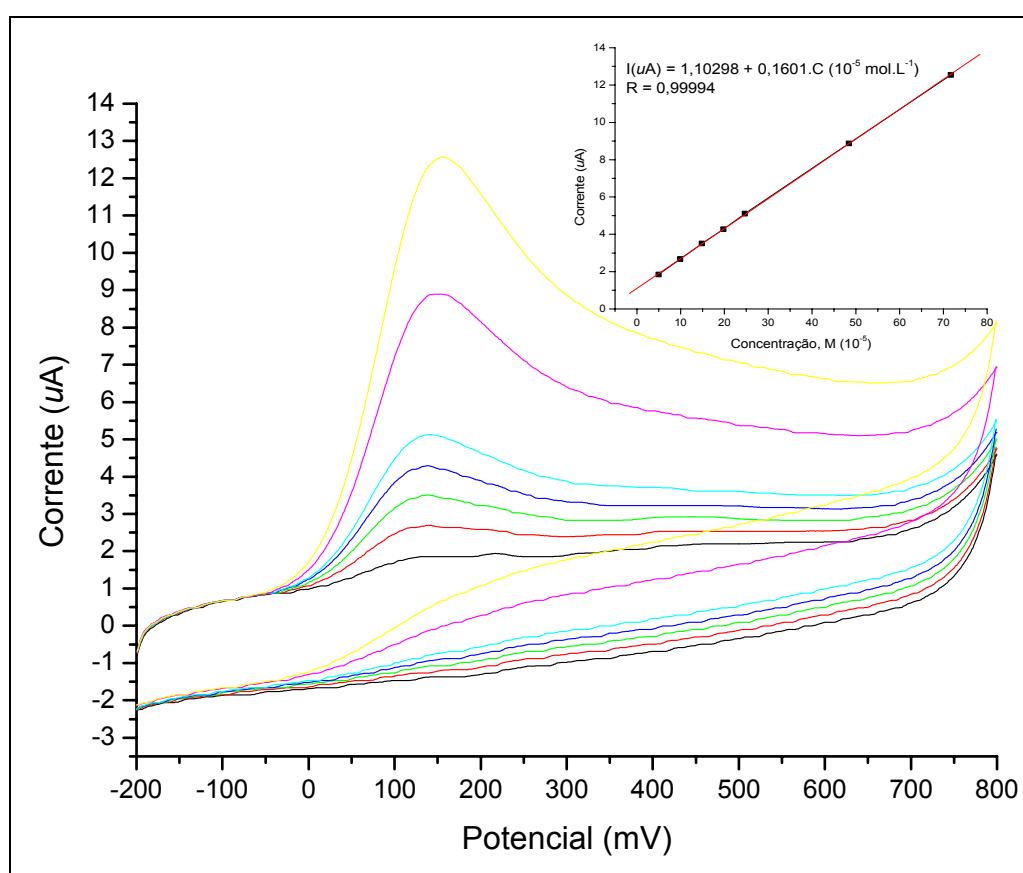


Figura 3.63. Voltamograma cíclico do filme de porfirina $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ com o aumento da concentração de ácido ascórbico em NaTFA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl

1.24.7. Determinação de catecol utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com a porfirina de cobalto

Em especial, a determinação de catecolaminas é de grande importância nas investigações fisiológicas e nos diagnósticos de doenças relacionadas ao Sistema Nervoso Central, como a epilepsia, síndrome de Parkinson, *senile dementia* etc, como já foi mencionado anteriormente¹⁰⁵.

Com o objetivo de se obter filmes ativos na detecção de catecol, foi utilizado o filme obtido com a porfirina $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$. O eletrodo modificado mostrou-se mais eficiente na detecção de catecol, quando comparado ao eletrodo de carbono vítreo sem o filme depositado (Figura 3.64), já que se observou um deslocamento do potencial de oxidação de para a região mais catódica (de 341 para 188 mV). Este deslocamento para potenciais menores mostra uma diminuição de interferentes na detecção do catecol, quando comparados com eletrodos convencionais.

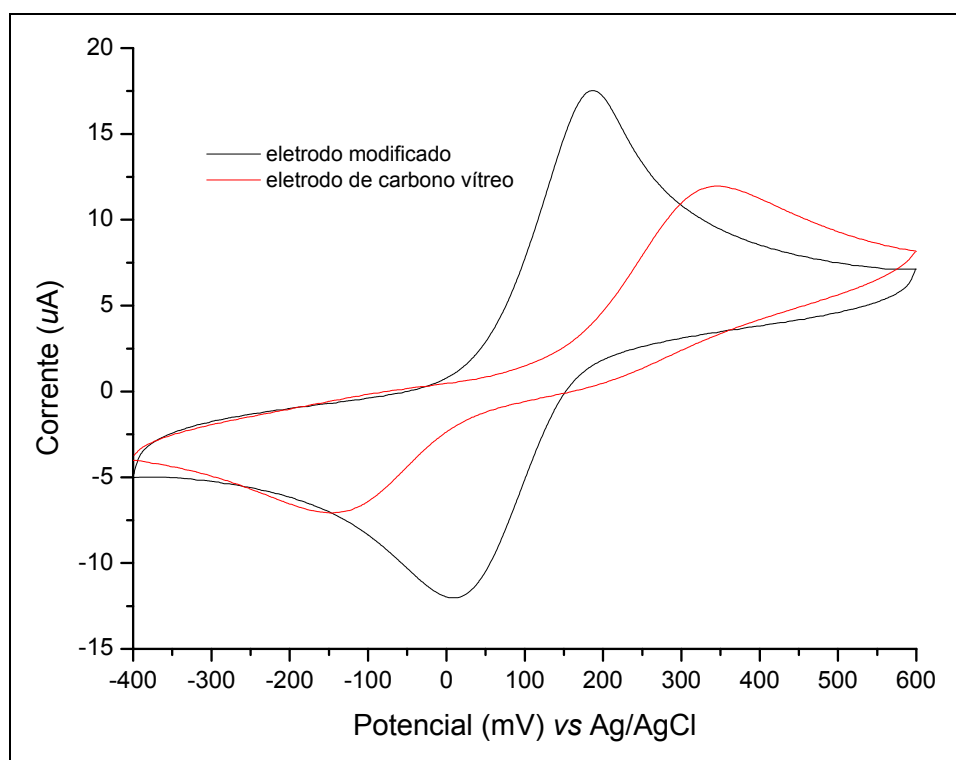
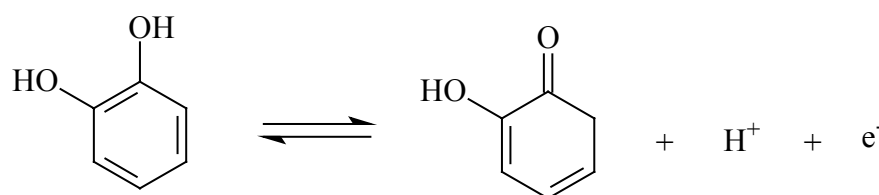


Figura 3.64. Voltamograma cíclico do catecol, comparando-se a resposta do eletrodo modificado com a porfirina com a do eletrodo limpo em NaTFA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s.

A intensidade da corrente de pico é maior e mais bem definida quando comparada com o eletrodo convencional; o processo tornou-se mais reversível, com um ΔE_p de 180 mV para o eletrodo modificado, enquanto que o ΔE_p da resposta sem o filme foi de 335 mV. O processo do catecol foi atribuído como sendo um processo para 1 (um) elétron, pois se aplicando os valores na seguinte equação, $|E_p - E_{p/2}| = 56,6/n$ mV, obtemos para $n = 1$ (um elétron) 56,6 mV, que está mais próximo ao valor teórico que é de 56,6 mV. O seguinte mecanismo da oxidação do catecol foi proposto:



Na figura 3.65 pode-se observar o aumento linear da corrente de pico com o aumento da concentração de catecol mostrando, com isto, a possibilidade da utilização deste eletrodo em uma determinação quantitativa deste analito. A curva analítica apresentou a seguinte equação da reta:

$$I_{pa}(\mu A) = 1,68 + 0,22 \cdot C (10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$$

A faixa de detecção foi de 5×10^{-5} a 1×10^{-3} mol.L⁻¹. O limite de detecção foi em torno de 1×10^{-5} mol.L⁻¹.

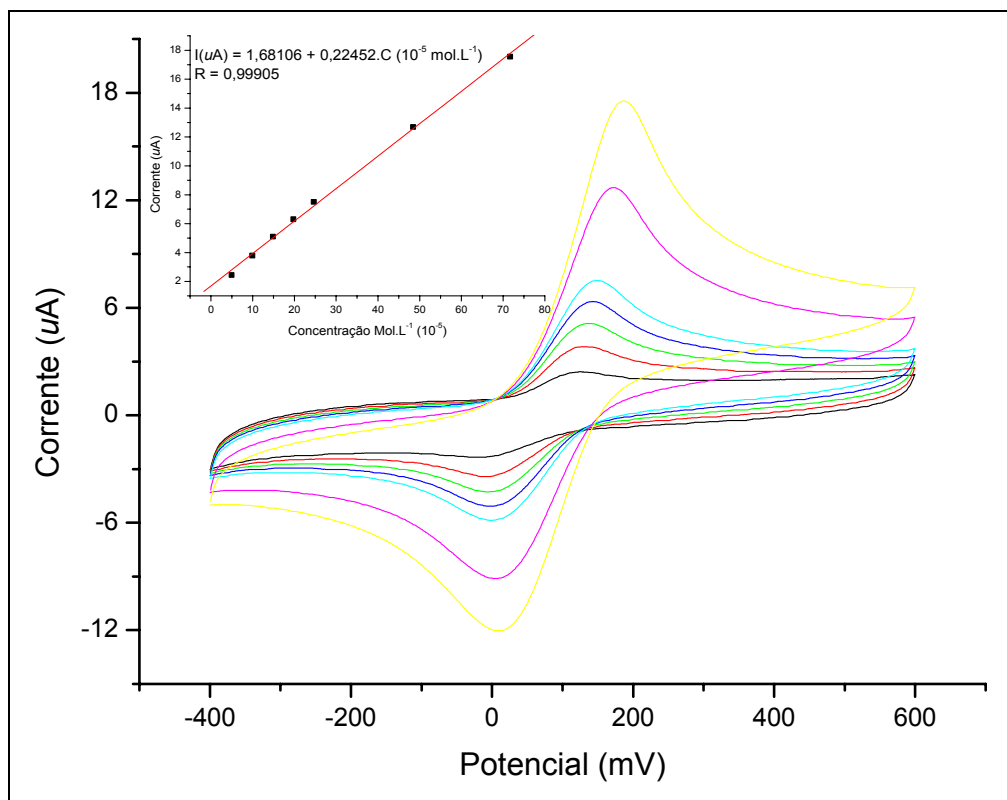


Figura 3.65. Voltamograma cíclico do filme de porfirina $\{Co^{(III)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$ com o aumento da concentração de catecol em NaTFA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s . vs Ag/AgCl

1.24.8. Determinação de paracetamol utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com a porfirina de cobalto

Paracetamol é um analgésico-antipirético pertencente à classe dos derivados do p-aminofenol, introduzido no século passado como resultado de pesquisas destinadas a substitutos para acetanilida. Embora possuam propriedades analgésico-antipiréticas, a fenacetina e a acetanilida dão origem a metahemoglobina (hemoglobina incapaz de transportar o oxigênio), devido à formação de um precursor da anilina. Tanto a acetanilida quanto a fenacetina são metabolizadas a paracetamol, a substância ativa. Outros fármacos desta classe são: anidoxina, butacetina, atoxazena, fenacetinol, parapropanol e parsalmida¹⁰⁶.

O paracetamol é obtido por acetilação do p-aminofenol com ácido acético glacial e anidrido acético. Esse fármaco se apresenta como pó branco, inodoro e ligeiramente hidrossolúvel, e suas atividades analgésicas e antipiréticas são similares às da acetanilida e fenacetina, da qual é metabólito. O paracetamol não tem atividade antiinflamatória, mas ainda assim é o analgésico-antipirético de

segunda escolha, sobretudo para pacientes alérgicos ao ácido acetilsalicílico ou que sofrem de úlceras pépticas. Por ser menos tóxico que a fenacetina, o paracetamol acabou substituindo-a em diversas formulações farmacêuticas, sendo habitual administrar doses diárias variando de 0,3 a 1 grama.

A farmacopéia Americana¹⁰⁷ (USP-23) recomenda a cromatografia em camada delgada e espectrofotometria (detecção em 520 nm) para a determinação de paracetamol em preparações farmacêuticas e a A.O.A.C. (Official Methods of Analysis of the AOAC – Association of Official Analytical Chemists)¹⁰⁸.

Devido à grande importância e aplicabilidade do paracetamol em formulações farmacêuticas, a obtenção de métodos alternativos para a sua detecção e quantificação tornou-se de grande importância. Diversos métodos são utilizados para a detecção de paracetamol¹⁰⁶ e para colaborar com o desenvolvimento de tais métodos, foi utilizado o eletrodo modificado com a porfirina {Co-TPyP[RuCl₃(dppb)₄] para a detecção do paracetamol por voltametria cíclica.

O eletrodo modificado mostrou-se mais eficiente na detecção de paracetamol quando comparado ao eletrodo de carbono vítreo sem o filme depositado (Figura 3.66), observando-se um deslocamento do potencial de oxidação para a região mais catódica (de 436 para 351 mV). Este deslocamento para potenciais menores mostra uma diminuição de interferentes na detecção quando comparados com eletrodos convencionais.

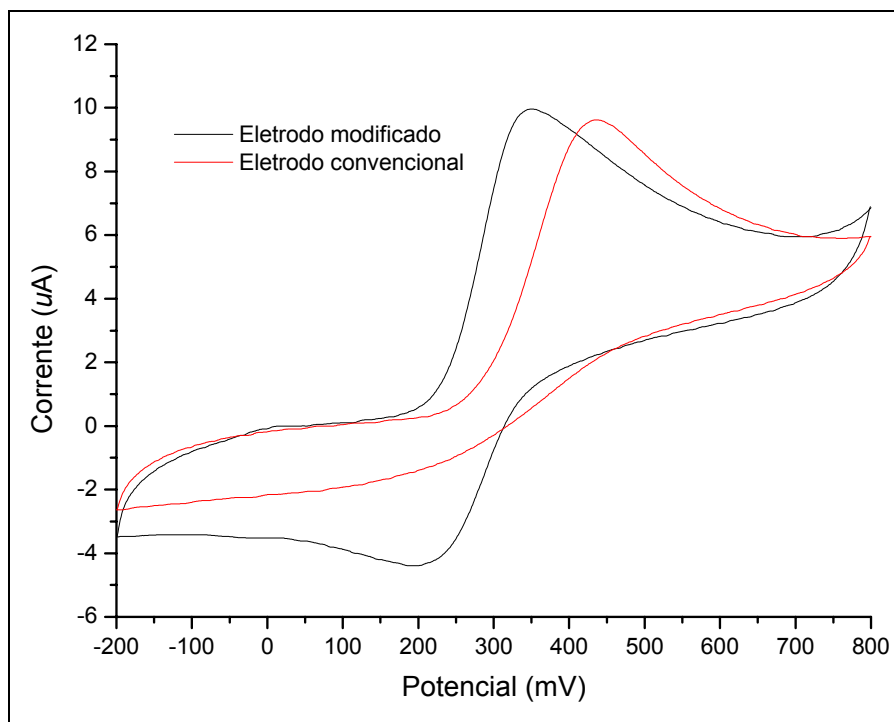
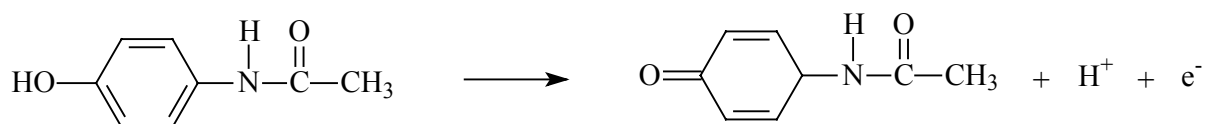


Figura 3.66. Voltamograma cíclico do paracetamol, comparando-se a resposta do eletrodo modificado com a porfirina com a do eletrodo limpo em NaTFA 0,1 mol.L⁻¹ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s.

Uma significativa melhora na resposta eletroquímica do eletrodo modificado (quando comparado com o eletrodo limpo de carbono vítreo) foi na reversibilidade do processo, embora utilizando o eletrodo modificado o processo não se torne totalmente reversível.

O seguinte mecanismo da oxidação do paracetamol foi proposto¹⁰⁶:



Na figura 3.67 pode-se observar o aumento linear da corrente de pico com o aumento da concentração de paracetamol, sendo possível uma determinação segura em concentrações bastante baixas (10⁻⁵ mol.L⁻¹). Sua curva de calibração apresenta a seguinte equação da reta:

$$I(\mu\text{A}) = 1,22 + 0,13 \cdot C(\times 10^{-5} \text{ mol/L})$$

A faixa de detecção foi de 5 x 10⁻⁵ a 1 x 10⁻³ mol.L⁻¹. O limite de detecção foi em torno de 5 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹.

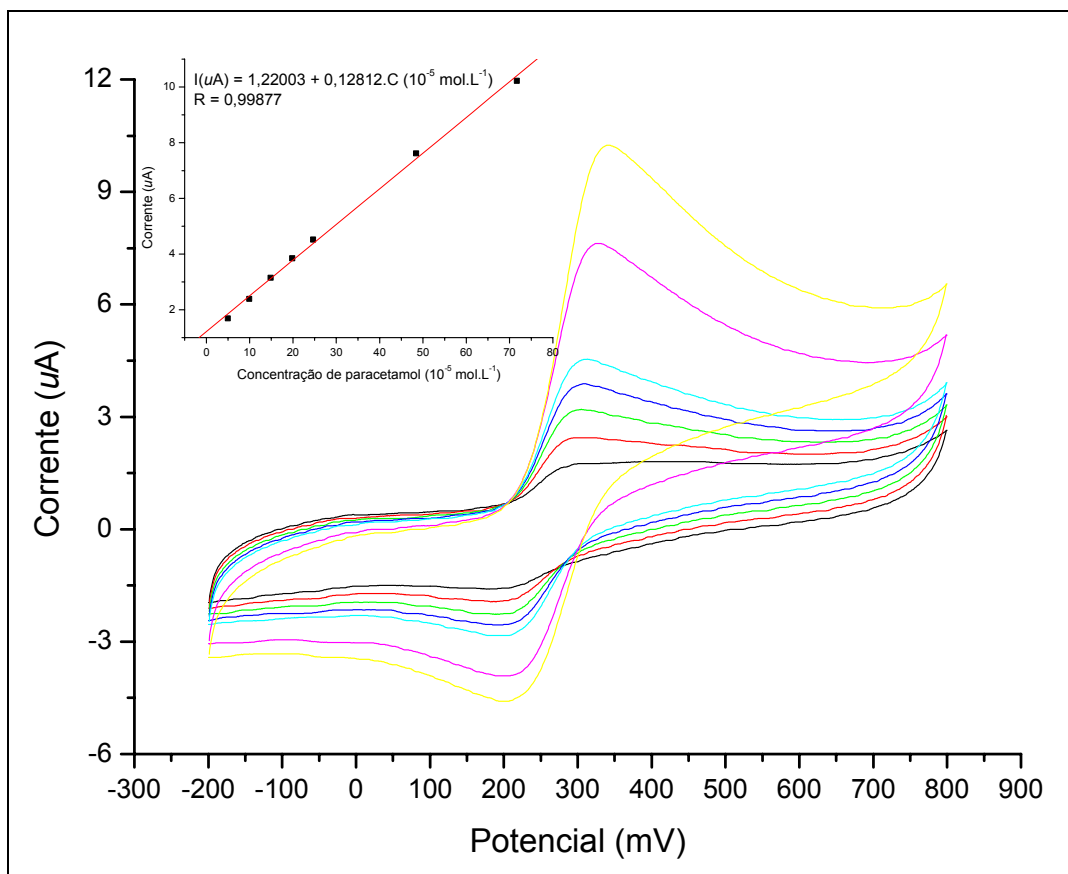


Figura 3.67. Voltamograma cíclico do filme de porfirina $\{\text{Co}^{(\text{II})}\text{-TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ com o aumento da concentração de paracetamol em NaTFA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s . vs Ag/AgCl

1.24.8.1. Determinação de paracetamol em fármacos por voltametria cíclica utilizando o eletrodo modificado com a porfirina de cobalto.

No presente trabalho apresenta-se um método de análise quantitativa de paracetamol por voltametria cíclica, utilizando uma curva de calibração. O medicamento utilizado foi o *Vick Pyrena* (amostra sólida), e o valor da concentração do paracetamol obtido experimentalmente foi comparado com o apresentado na embalagem, a qual especificava $0,5 \text{ g}$ de paracetamol em 5 g de *Vick Pyrena*.

Preparou-se uma solução supostamente $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, com o mesmo eletrólito suporte utilizado para a obtenção da curva de calibração e registrou-se um voltamograma (Figura 3.68). O valor da corrente do pico de oxidação do paracetamol foi de $7,71 \text{ } \mu\text{A}$, e quando este valor foi substituído na equação da reta $I(\mu A) = 1,22 + 0,13 \cdot C (\times 10^{-5} \text{ mol/L})$, obtém-se um valor de concentração de $5,06 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, que está dentro do erro experimental considerando o valor da solução preparada do

medicamento ($5,00 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). O método de detecção direta mostrou ser bastante eficiente, apresentando um erro de 1,2 %.

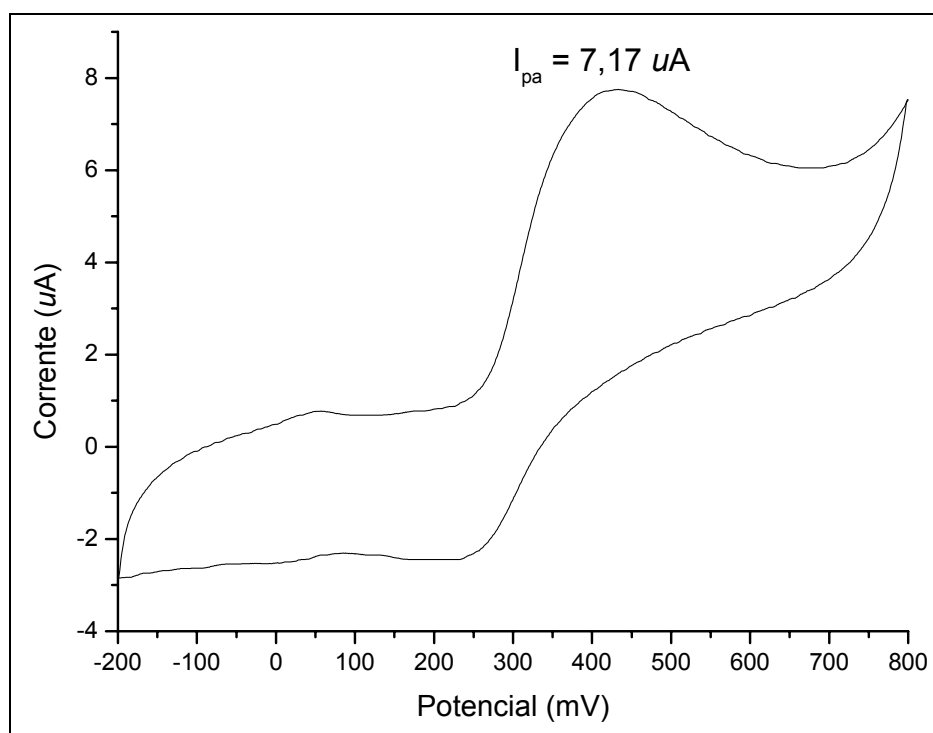


Figura 3.68. Voltamograma cíclico do paracetamol ($5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) obtido em medicamento (Vick Pyrena) com eletrodo modificado com a porfina em NaTFA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH = 4,5. Veloc. 50 mV/s. vs Ag/AgCl

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir dos resultados apresentados é possível fazer algumas considerações com relação: à síntese e caracterização das porfirinas polirutenadas; à confecção do eletrodo modificado e às aplicações destes eletrodos, tanto como sensor de pH como na determinação dos analitos de interesse.

1.25. Síntese e caracterização das porfirinas polirutenadas

Para as porfirinas polirutenadas derivadas do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$, pode-se concluir que os resultados obtidos sugerem a estrutura proposta na Figura 4.1. Analisando-se os dados obtidos quando da utilização das técnicas já mencionadas, foi possível fazer algumas observações:

1) No espectro de absorção na região do infravermelho, a existência de vibrações características da fosfina e CO em todos os complexos e apenas uma banda referente a Ru-Cl

2) Na voltametria cíclica, um único processo com $E_{1/2}$ próximo de 1,1 V atribuído ao par redox Ru(II)/Ru(III)

3) Na ressonância magnética nuclear de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, um singlete próximo de 30 ppm para todos os complexos, mostrando a equivalência magnética dos fósforos, sugerindo as fosfinas na posição *trans*. Tanto para o RMN quanto para a voltametria cíclica se observou pouca variação nos resultados, portanto pode-se concluir que os metais internos não afetam ou afetam muito pouco os rutênios periféricos.

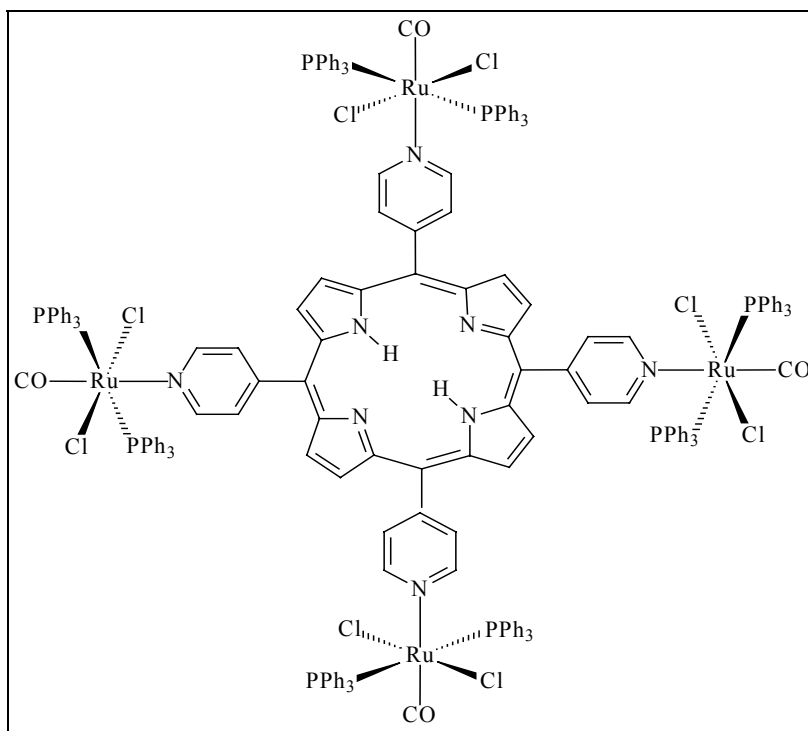


Figura 4.1 Estrutura proposta para as porfirinas derivadas do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ podendo conter como metais internos $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ ou $\text{Zn}(\text{II})$.

Para as porfirinas derivadas do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$, a principal técnica para a caracterização foi a ressonância magnética nuclear de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$. O espectro mostrou dois dubletos com deslocamentos químicos muito próximos, sugerindo que os fósforos posicionam-se na forma *trans* a nitrogênios muito semelhantes (um nitrogênio do ligante bipyridina e outro da piridina da porfirina). Na voltametria cíclica pode-se observar somente um processo com $E_{1/2}$ próximo de 1,1 V para a classe de compostos, sendo interessante ressaltar que o complexo de partida (*cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$) apresenta $E_{1/2}$ em 0,6 V e, quando coordenado à porfirina, o valor desloca-se para 1,1 V. Esse aumento de potencial de meia onda pode ser atribuído à retirada do cloreto, que é um forte ligante σ e π doador, deixando o átomo de rutênio “pobre em elétrons”. Com a perda deste cloreto ocorre a formação de porfirinas catiônicas, em cuja classe de compostos também se pode observar, pelos resultados espectroscópicos, a pouca influência dos metais internos ao macrociclo porfirínico. A estrutura sugerida para esta classe de complexos está apresentada na Figura 4.2.

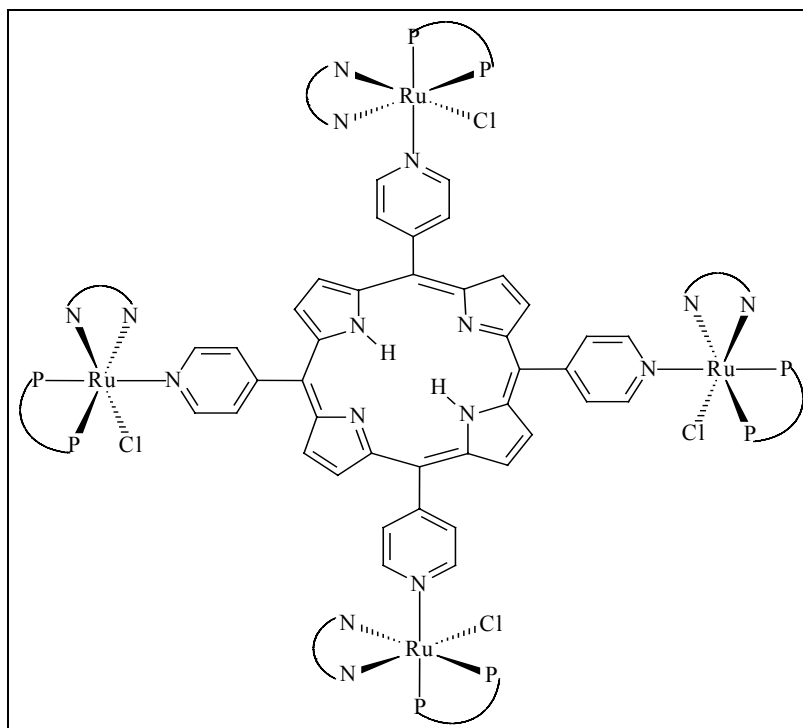


Figura 4.2 Estrutura proposta para as porfirinas derivadas do complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppb)] podendo conter como metais internos Co(II), Ni(II), Cu(II) ou Zn(II).

Para as porfirinas derivadas do aqua complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)], a obtenção da estrutura de raios-x foi fundamental para a determinação da estrutura proposta.

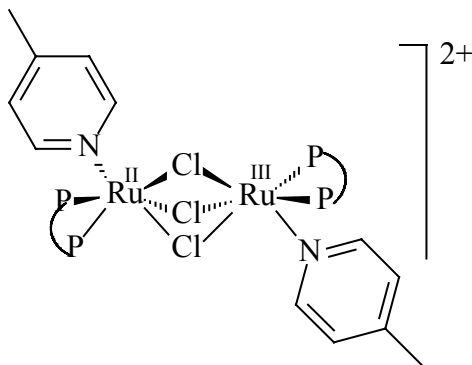
1.26. Obtenção de filmes Langmuir-Blodgett

Os filmes de Langmuir obtidos sob a subfase aquosa mostraram-se estáveis após o primeiro ciclo de compressão/expansão mostrado pela histerese. A isoterma $\pi \times A$ sugere uma área de 250 Å² por molécula, sugerindo que as moléculas de porfirinas estão perpendiculares à subfase aquosa. Os filmes de Langmuir-Blodgett obtidos sob o substrato de ITO foram obtidos com alto controle de espessura e são do tipo Z.

1.27. Obtenção do eletrodo modificado

Os eletrodos modificados foram obtidos em carbono vítreo e o mecanismo proposto para a caracterização dos filmes foi concretizado a partir da

existência da transição de intervalência na região do infravermelho-próximo, à qual atribuiu-se a transição de intervalência Ru(II) → Ru(III), formando estruturas do tipo:



O filme em meio aquoso não apresentou processo eletroquímico como o apresentado em meio orgânico, mas pelos resultados obtidos com as aplicações nas determinações dos analito pode-se concluir que o filme é ativo para esses analitos, atuando como um mediador no transporte de elétrons.

O filme recobre totalmente a parte ativa do carbono vítreo, como mostrou o experimento utilizando $K_4[Fe(CN)_6]$ como probe, e também não se dissolve na solução do eletrólito, como foi observado pela altura da transição Soret (Figura 3.39).

O melhor resultado na determinação dos analitos foi obtido com filmes de seis ciclos voltamétricos, e o cobalto foi o metal escolhido por já serem conhecidas suas propriedades eletrocatalíticas. Também foram obtidos filmes com as porfirinas de níquel e cobre, entretanto os resultados não se mostraram promissores.

1.28. Aplicações dos eletrodos modificados

A tabela a seguir resume os resultados das determinações dos analitos, utilizando o eletrodo modificado com a $\{Co^{(II)}-TPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}$

Tabela 4.1 Resumo dos resultados obtidos nas determinações dos analitos utilizando eletrodo modificado com a porfirina de cobalto

Analito	Faixa linear de concentração (mol.L ⁻¹)	ΔE_{ox}^* (mV)	Equação da reta $I(\mu A) / C(x10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$
Hidroquinona	5×10^{-5} a 1×10^{-3}	-192	$I_{pa} = 0,899 + 1,197.C$
1,4-benzoquinona	5×10^{-5} a 1×10^{-3}	-39	$I_{pa}(\mu A) = 1,157 + 0,153.C$
Dopamina	5×10^{-5} a 1×10^{-3}	-368	$I_{pa}(\mu A) = 0,908 + 0,189.C$
Catecol	5×10^{-5} a 1×10^{-3}	-153	$I_{pa}(\mu A) = 1,681 + 0,224.C$
Acido Ascórbico	5×10^{-5} a 1×10^{-3}	-230	$I_{pa}(\mu A) = 1,030 + 0,160.C$
Paracetamol	5×10^{-5} a 1×10^{-3}	-85	$I_{pa}(\mu A) = 1,220 + 0,128.C$

$\Delta E_{ox}^* = E_{ox} \text{ depois} - E_{ox} \text{ antes da modificação}$

Os resultados apresentados na Tabela 4.1 mostram que para todos os analitos foi possível obter uma ampla faixa de linearidade para a sua determinação, sugerindo que o eletrodo modificado pode ser aplicado a um grande número de amostras reais.

Em todas as determinações ocorreu um deslocamento de potencial no sentido de diminuir interferentes em uma possível análise, como mostra o ΔE_{ox}^* . O analito que apresentou um maior deslocamento de potencial, quando comparado ao eletrodo não modificado, foi a dopamina. Para obter a determinação da faixa de $\mu\text{mol.L}^{-1}$ determinou-se dopamina utilizando voltametria de onda quadrática, onde a faixa linear de concentração foi de $1,5 \times 10^{-6}$ a $8,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹. Determinou-se também dopamina por voltametria cíclica em amostras reais, obtendo-se resultados excelentes utilizando método direto, com erro de 3%. Para confirmar a eficiência do eletrodo modificado, foi utilizado um segundo método (método espectrofotométrico), e os resultados obtidos foram similares, sugerindo a aplicabilidade do eletrodo em amostras reais.

O eletrodo modificado também foi utilizado para determinação de paracetamol em amostras reais (*Vick Pyrena*), utilizando método direto; os resultados foram excelentes, atestando sua utilidade.

Em todas as determinações dos analitos ocorreu também um aumento de corrente quando comparado com o eletrodo não modificado, e o eletrodo apresentou-se estável em todas as determinações, as quais foram realizadas em triplicata.

A utilização do eletrodo modificado com a porfirina base-livre (H_2 -TPyP[RuCl₃(dppb)]₄) como sensor de pH mostrou-se eficiente, colocando-se como uma alternativa para o eletrodo de vidro quando não for possível sua utilização, como em titulação de ácido fluorídrico.

O presente trabalho atingiu, como contribuição científica, um relevante avanço no estudo de novos compostos polirutenados, permitindo a aplicação de alguns deles como sensores voltamétricos. Além disso, pretende-se também que ele atinja sua contribuição social, já que desenvolveu métodos alternativos de determinação de importantes espécies químicas utilizadas cotidianamente pela população, como é o caso do paracetamol e até mesmo da dopamina, em forma de medicamentos. Assim, quanto mais precisa puder ser a determinação destes fármacos nos medicamentos prescritos, maior será sua confiabilidade enquanto aliados para o tratamento de algumas importantes doenças, quer sejam como antipiréticos, analgésicos (paracetamol), e complementos vitamínicos (ácido ascórbico), quer sejam como coadjuvantes na terapêutica de doenças relacionadas ao Sistema Nervoso Central (dopamina).

1.29. Perspectivas Futuras

A ampla diversidade do presente trabalho (síntese de complexos inorgânicos, estudo de sua aplicabilidade, entre outros) possibilitou a abertura de perspectivas para trabalhos futuros. O trabalho com o eletrodo modificado na determinação dos analitos pode ser estendido no sentido de avaliar os possíveis interferentes nas determinações já efetuadas. Trabalhos já citados na literatura mostram que na determinação de dopamina o maior interferente é o ácido ascórbico e uma maneira bastante simples e eficaz de eliminar este interferente é utilizar Nafion na superfície do eletrodo.

Uma outra possibilidade é o desenvolvimento de novos eletrodos modificados utilizando o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] como periférico, mas dessa vez utilizando outros metais internos ao macrociclo porfirínico, como por exemplo o manganês. Um estudo qualitativo já foi iniciado no LERCI-UFSCar, e mostrou-se bastante promissor para a detecção de alguns analitos, como a dopamina.

As porfirinas catiônicas derivadas do complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppb)] também poderão ser utilizadas em trabalhos futuros como eletrodos modificados, formando estruturas laminares quando utilizado um contra íon adequado.

Estudos em andamento no LERCI-UFSCar usam derivadas da bipyridina para a formação de uma nova série de complexos a serem incorporados na porfirina. O intuito destes trabalhos é o de avaliar a basicidade do X-bipy na eficiência da porfirina na detecção de analitos de interesse.

Os filmes Langmuir-Blodgett de porfirinas polirutenadas em ITO poderão ser utilizados como eletrocatalizadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 WANG, Z.H.; LIANG, Q.L.; WANG, Y. M. & LUO, Q.A." Carbon nanotube-intercalated graphite electrodes for simultaneous determination of dopamine and serotonin in the presence of ascorbic acid". *J. Electroanal. Chem.*, **540**, 129, 2003.
- 2 ZANG, J. & JEON, C."Electrochemical behavior of dopamine and ascorbic acid at osmium(II) complex cationic monolayer modified gold electrodes". *Analytical Sciences*, October, **18**, 1085, 2002.
- 3 COOKEAS, E.G. & EFSTAPHIOU, C.E. "Flow injection amperometric determination of thicyanate and selenocyanate at a cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode", *Analyst*, July, **119**, 1607, 1994.
- 4 JAEGFELDT, H.; TORSTENSSON, A.B.C. GORTON, L.G.O. & JOHANSSON, G. "Catalytic oxidation of reduced nicotinamide adenine dinucleotide by graphite electrodes modified with adsorbed aromatics containing functionalities", *Anal. Chem.*, **53**, 1979, 1981.
- 5 BOYD, D.; RODRIGUEZ, J.R.B. ; ORDIERES, A.J.M. & BLANCO, P.T."Voltammetric study of salbutamol, fenoterol and metaproterenol at unmodified and nafion-modified carbon paste electrode". *Analyst*, September, **119**, 1979, 1994.
- 6 DENG, Q. & DONG, S. "Acetylcholinesterase amperometric detection system based on a cobalt(II)tetraphenylporphyrin-modified electrode", *Analyst*, August, **121**, 1123, 1996.
- 7 AGUADO, F.V. & GRAMADOS, S.G. "Electrocatalysis of the reduction of trichloroacetic acid by polypyrrole-cobalt porphyrin modified electrodes", *New, J. Chem.* **21**, 1009, 1997.
- 8 NAFATLE, T. & NUOKONG, T. "Use of cobalt(II) phthalocyanine to improve the sensitivity and stability of glassy carbon electrodes for the detection of cresol, chlorophenols and phenol". *Anal. Chim. Acta*, **354**, 307, 1997.
- 9 LANE, R.F. & HUBBARD, A.T." Electrochemistry of chemisorbed molecules .1. reactants connected to electrodes through olefinic substituents, *J. Phys. Chem.* **77**, 1401, 1973.
- 10 LANE, R.F. & HUBBARD, A.T." Electrochemistry of chemisorbed molecules .2. influence of charged chemisorbed molecules on electrode-reactions of platinum complexes, *J. Phys. Chem.* **77**, 1411, 1973.
- 11 BROWN, A.P. & ANSON, F.C." Cyclic and differential pulse voltammetric behavior of reactants confined to electrode surface" *Anal. Chem.* **49**, 1589, 1977.
- 12 BROWN, A.P. & ANSON, F.C." Electron-transfer kinetics with both reactant and product attached to electrode surface" *J. Electroanal. Chem.* **92**, 133, 1978

- 13 BROWN, A.P.; KOVAL, C. & ANSON, F.C. "Illustrative electrochemical behavior of reactants irreversibly adsorbed on graphite electrode surfaces" *J. Electroanal. Chem.* **72**, 379, 1976.
- 14 MOSES, P.R. & MURRAY, R.W. "Chemically modified electrodes .3. SnO_2 and TiO_2 electrodes bearing an electroactive reagent" *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7435, 1976.
- 15 LENHARD, J.R. & MURRAY, R.W. "Chemically modified electrodes .7. covalent bonding of a reversible electrode reactant to Pt electrodes using an organosilane reagent" *J. Electroanal. Chem.* **78**, 195, 1977.
- 16 OYAMA, N. & ANSON, F.C. "Facile attachment of transition-metal complexes to graphite electrodes coated with polymeric ligands - observation and control of metal-ligand coordination among reactants confined to electrode surfaces" *J. Am. Chem. Soc.* **101**(3), 739, 1979.
- 17 OYAMA, N. & ANSON, F.C. "Polymeric ligands as anchoring groups for the attachment of metal-complexes to graphite electrode surfaces" *J. Am. Chem. Soc.* **101**(13), 3450, 1979.
- 18 PETTY, M.C. Langmuir-Blodgett films- An Introduction. Cambridge University Press. 1996.
- 19 STEIGER, B.; SHI, C. & ANSON, F.C. "Electrocatalysis of the reduction of dioxigen by absorbed cobalt 5,10,15,20-tetraarylporphyrins to which one, two, three $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ centers are coordinated". *Inorg. Chem.*, **32**, 2107, 1993.
- 20 YU, H.Z.; BASKIN, J.S.; STEIGER, B.; ANSON, F.C. & ZEWEIL, A.H. "Femtosecond dynamics and electrocatalysis of the reduction of O_2 : tetraruthenated cobalt". *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 484, 1999.
- 21 STEIGER, B. & ANSON, F.C. "Evidence of the importance of back-bonding in determining the behavior of ruthenated cyanophenyl cobalt porphyrins as electrocatalysts for the reduction of dioxigen". *Inorg. Chem.*, **34**, 3355, 1995.
- 22 SHI, C. & ANSON, F.C. "Potential-dependence of the reduction of dioxigen as catalysed by tetraruthenated cobalt tetrapyrrolylporphyrin". *Electrochimica Acta*, **39**(11/12), 1613, 1994.
- 23 STEIGER, B.; SHI, C. & ANSON, F.C. "[5,10,15,20-tetrakis(4-((pentaammineruthenio)-cyano)phenyl)porphyrinato]cobalt(II) immobilized on graphite electrodes catalyzes the electroreduction of O_2^- to H_2O , but the corresponding 4-cyano-2,6-dimethylphenyl derivative catalyzes the reduction only to H_2O_2 ". *Inorg. Chem.*, **36**, 4138, 1997.
- 24 ARAKI, K.; ANGNES, L. AZEVEDO; C.M.N. & TOMA, H.E. "Electrochemistry of a tetraruthenated cobalt porphyrin and use in modified electrodes as sensors of redicing analytes". *J. Electroanal. Chem.*, **397**: 205, 1995.

25 ARAKI, K.; ANGNES, L.; AZEVEDO, C.M.N. & TOMA, H.E. "Rectifying properties and photoconductivity of tetra-ruthenated nickel porphyrin films". *Advanced Materials*, **7**(6): 554, 1995.

26 ANGNES, L.; AZEVEDO, C.M.N.; ARAKI, K. & TOMA, H.E. "Electrochemical detection of NADH and dopamine in flow analysis based on tetra-ruthenated porphyrin modified electrodes". *Anal. Chim. Acta*, **329**: 91, 1996.

27 ARAKI, K. & TOMA, H.E. "Electrochemistry of a tetra-ruthenated iron porphyrin and its electrostatically assembled bilayered films". *Electrochimica Acta*, **44**: 1577, 1990.

28 ARAKI, K.; ANGNES, L.; AZEVEDO, C.M.N. & TOMA, H.E. "Electrostatically assembled films for improving the properties of tetra-ruthenated porphyrin modified electrodes". *Electroanalysis*, **10**(7): 467, 1998.

29 ANSON, F.C.; SHI, C.N. & STEIGER, B. "Novel multinuclear catalysts for the electroreduction of dioxygen directly to water". *Acc. Chem. Res.*, **30**: 437, 1997.

30 SHI, C.N. & ANSON, F.C.. "Electrocatalysis of the reduction of O₂ to H₂O by tetra-ruthenated cobalt meso-tetrakis(4-pyridyl)porphyrin adsorbed on graphite-electrodes". *Inorg. Chem.*, **31**: 5078, 1992.

31 QINGWEN, L.; YIMING, W. & GUOAN, L. "Voltametric separation of dopamine and ascorbic acid with graphite electrodes modified with ultrafine TiO₂". *Materials Science and Engineering C*, **11**, 71, 2000.

32 RAJ, C.R. & OHSAKA, T. "Electroanalysis of ascorbate and dopamine at a gold electrode modified with a positively charged self-assembled monolayer", *J. Electroanal. Chem.*, **496**, 44, 2001.

33 RAJ, C.R. & OHSAKA, T. "Voltammetric detection of uric acid in the presence of ascorbic acid at a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of heteromeric thiol", *J. Electroanal. Chem.* **540**, 69, 2003.

34 OWNARD, A.J.; RODDICK A.D. & BOND, A. M." Covalent modification of carbon electrodes for voltammetric differentiation of dopamine and ascorbic acid", *Anal. Chim. Acta.*, **317**, 303, 1995.

35 BEDIQUI, F. & DEVYNCK, J. "Immobilization of metalloporphyrins in electropolymerized films: design and applications". *Acc. Chem. Res.*, **28**: 30, 1995

36 DERONZIER, A. & LATOUR, J.M. "A Poly(pyrrole-nickel(II)pyridinumporphyrin)-Modified Electrode". *J. Electroanal. Chem.*, **224**: 295, 1987.

37 BETTELHEIM, A.;WHITE, B.A.;RAYBUCK, S.A. & MURRAY, R.W. "Electrochemical polymerization of amino-,pyrrole, and hydroxy-substituted tetraphenylporphyrins". *Inorg. Chem.*, **26**: 1009, 1987.

- 38 BEDIQUI, F.; MERINO, A.; DEVYNCK, J.; MESTRES, C.E. & CHARRETON, C.B. "Poly(pyrrole-manganese tetraphenylporphirin) film electrodes in acetonitrile solution". *J. Electroanal. Chem.*, **239**: 433, 1988.
- 39 ARMENGAUD, C.; MOISY, P.; BEDIQUI, F.; MESTRES, C.E. & CHARRETON, C.B. "Electrochemistry of conducting polypyrrole films containing cobalt porphirin". *J. Electroanal. Chem.*, **277**: 197, 1990.
- 40 BEDIQUI, F.; VOISIN, M.; DEVYNCK, J. & CHARRETON, C.B. "Electrochemistry of conducting polypyrrole films containing cobalt porphirin". *J. Electroanal. Chem.*, **297**: 257, 1991.
- 41 DORENZIER, A.; DEVAUX, R. & LIMOSIN, D. "Poly(pyrrole-metallotetraphenylporphirin)-modified electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **324**: 325, 1992.
- 42 GAO, Z. & IVASKA, A. "Electrochemical behaviour of dopamine and ascorbic acid at overoxidized polypyrrole(dodecyl sulphate) film-coated electrodes". *Anal. Chim. Acta*, **284**, 393, 1993.
- 43 SUN, Y.; YE, B. ZHANG, W. & ZHOU, X. "Simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid at poly(neutral red) modified electrodes", *Anal. Chim. Acta*, **363**, 75, 1998.
- 44 ZHOU, D.M.; JU, H.X. & CHEN, H.Y., "Catalytic oxidation of dopamine at a microdisk platinum electrode modified by electrodeposition of nickel hexacyanoferrate and Nafion", *J. Electroanal. Chem.*, **408**, 219, 1996.
- 45 YU, A.M. & CHEN, H.Y. "Electrocatalytic oxidation and determination of ascorbic acid at poly(glutamic acid) chemically modified electrode". *Anal. Chim. Acta*. **344**, 181, 1997.
- 46 SUN, Y.; YE, B.; ZHANG, W. & ZHOU, X. "Simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid at poly(neutral red) modified electrode". *Anal. Chim. Acta*. **363**, 75, 1998.
- 47 ZANG, C.R.; UANG, K.Z. & JIN, W.R. "Langmuir-Blodgett films of three new biferrocene derivatives and their electrocatalysis". *Thin Solid Films*. **284-285**, 533, 1996.
- 48 DINELLI, L.R. *Metaloporfirinas bimetálicas com a 5,10,15,20-piridilporfirina contendo complexos fosfínicos de rutênio periféricos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1997. Dissertação de Mestrado, 132 p.
- 49 WOHNATH, K.; ARAUJO, M.P.; BATISTA, A.A.; DINELLI, L.R.; MOREIRA, I.S.; CASTELLANO, E.E.; ELENA, J. "Electrosynthesis of binuclear ruthenium complexes from [RuCl₃(dppb)(L)] as precursor (L=pyridine(py), 4-methylpyridine(4-pic), dimethylsulphoxide (dmsO) and dppb=1,4-bis(diphenylphosphino)butane) *J. Chem. Soc. Dalton*, **19**, 3383, 2000.

- 50 PERRIN, D.D.; AMARREGO, W.L.F. & PERRIN, D.F. *Purification of Laboratory Chemicals*. 1ª ed. New York, Pergamon Press, 1966, p. 362
- 51 FLEISCHER, E. B. “ $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetra-(4-pyridyl)-porphirine and some of its metal complexes”. *Inorg. Chem.*, **3**: 493, 1962.
- 52 DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A.; WOHNATH, K.; ARAUJO, M.P.; QUEIROZ, S.L.; BONFADINI, M.R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O.P.; CYR, P.W.; MACFARLANE, K.S. & JAMES, B.R. “Synthesis and characterization of $[\text{RuCl}_3(\text{P-P})(\text{H}_2\text{O})]$ complexes; P-P = achiral or chiral, chelating ditertiary phosphine ligands”. *Inorg. Chem.* **38**: 5341, 1999.
- 53 BRESSAN, M. & RIGO, P. “Five-coordinate complexes of ruthenium(II) with di(tertiaryphosphine)”. *Inorg. Chem.*, **14**: 2286, 1975
- 54 STEPHENSON, T.A. & WILKINSON, T.A. “New complexes of ruthenium (II) and (III)m with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 945, 1966.
- 55 Queiroz, S.L.; Batista, A.A.; Oliva G, et. “The reactivity of five-coordinate ru(ii)(1,4-bis(diphenylphosphino)butane) complexes with the n-donor ligands: ammonia, pyridine, 4-substituted pyridines, 2,2'-bipyridine, bis(o-pyridyl)amine, 1,10-phenanthroline, 4,7-diphenylphenanthroline and ethylenediamine”. *Inorg. Chim. Acta*, **267(2)**, 209, 1998.
- 56 EGOROVA, M.B.; DROBACHENKO, A.V. & POPOV, A.M. “Synthesis of mixed-ligand chelates of ruthenium(ii) with 2,2'-bipyridyl and bidentate phosphines”. *Koordinatsionnaya Khimiya*, **13(4)**: 541, 1987.
- 57 NAKAMOTO, K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 3ª ed, New York, John Wiley & Sons, 1978.
- 58 WOHNATH, K., BATISTA, A.A., FERREIRA, A. A., ZUKERMAN, J., OLIVEIRA, L.A.A. & CASTELANO, E., “Physico-chemical parameter correlations in the $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$ complexes (L = N-heterocycles)”, *Polyhedron*, **17**: 2013, 1998.
- 59 LINDNER, E.; MOCKEL, A.; MAYER, H.A.; KUHBAUCH, H.; FAWZI, R. & STEIMANN, M. “Synthesis, structure, and fluxional behaviour of octahedral ruthenium(ii) complexes with mixed oxygen-phosphine ligands. ^{31}P DNMR spectroscopic studies, line shape analysis, and determination of rearrangement barriers”. *Inorg. Chem.*, **32**: 1266, 1993.
- 60 SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. & MORRILL, T.C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Trad. R.B. Alencastro. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1994.
- 61 ROEGES, N.P.G. *A Guide to the interpretation of infrared spectra of organic structures*. England, John Wiley & Sons, 1994.

- 62 WOLBERG, A. & MANASSEN, J. "Electrochemical and electron paramagnetic resonance studies of metalloporphyrins and their electrochemical oxidation products". *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 2982, 1970.
- 63 FUHRHOP, J.H.; KADISH, K.M. & DAVIS, D.G. "The redox behavior of metallo octaethylporphyrins", *J. Am. Chem. Soc.*, **8**, 5140, 1973.
- 64 KADISH, K.M.; SAZOU, D.; LIU, Y.M.; SAOIABI, A.; FERHAT, M. & GUILARD, R. "Electrochemical and spectroelectrochemical studies of nickel(ii) porphyrins in dimethylformamide". *Inorg. Chem.*, **27**: 1198, 1988.
- 65 LEXA, D.; MOMENTEAU, M.; MISPELTER, J. & SAVEANT, J., M. "Does one-electron transfer to nickel(II) porphyrins involve the metal or the porphyrin ligand?", *Inorg. Chem.*, **28**, 35, 1989.
- 66 KADISH, K.M.; ARAULLO, C.; MAIYA, G.B.; SAZOU, D.; BARBE, J.M. & GUILARD, R. "Electrochemical and spectral characterization of copper, zinc, and vanadyl meso-tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrin complexes in dimethylformamide". *Inorg. Chem.*, **28**: 2528, 1989.
- 67 AZEVEDO, C.M.N.; ARAKI, K.; ANGNES, L. & TOMA, H.E. "Electrostatically assembled films for improving the properties of tetra-ruthenated porphyrin modified electrodes". *Electroanalysis*, **10(7)**, 467, 1998.
- 68 SHELDON, R.A. *Metalloporphyrins in catalytic oxidations*. New York, Marcel Dekker, 1994, cap.7.
- 69 QUEIROZ, S.L. Síntese e reatividade de isômeros cis-trans de Ru(II) – bifosfinas. potenciais catalisadores em reações de hidrogenação. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – UNESP, 1996. Dissertação de Mestrado, 108p.
- 70 ARAKI, K. & TOMA, H.E. "Spectroelectrochemistry and electrocatalytic properties of a tetra-ruthenated porphyrin". *J. Chem. Reserch (M)*. 1501, 1994.
- 71 SAZOU, D.; ARAULO-McADANS, C.; HAN, B.C.; FRANZEN, M.M. & KADISH, K.M. "The use of an electrogenerated cobalt(I) porphyrin for the homogeneous catalytic reduction of dioxygen in dimethylformamide - reactions of [(tmpyp)Co(II)]⁴⁺ and [(tmpyp)Co(I)]³⁺ Where tmpyp = meso-tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrin", *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7879, 1990.
- 72 GOLDENBERG, L.M. " Electrochemical properties of Langmuir-Blodgett films", *J. Electroanal. Chem.*, **379**, 19, 1994.
- 73 PADDEU, S.; EROKHIN, V. & NICOLINI, C. "Kinetics study of glutathione s-transference Langmuir-Blodgett films", *Thin Solid Films*, **284-285**, 854, 1996.
- 74 DING, H.; EROKHIN, V.; RAM, M.K.; PADDEU, S.; VALKOVA, L. & NICOLINI, C. "A physical insight into the gas-sensing properties of copper(II) tetra-(tert-butyl)-5,10,15,20-tetraazaporphyrin Langmuir-Blodgett films", *Thin Solid Films*, **379**, 279, 2000.

- 75 GRANITO, C.; WILDE, J.N.; PETTY, M.C.; HOUGHTON, S. & IREDALE, P.J. "Toluene vapor sensing using copper and nickel phthalocyanine Langmuir-Blodgett films", *Thin Solid Films*, **284-285**, 98, 1996.
- 76 RIEDL, T.; NITSCH, W. & MICHEL, T. "Gas permeability of Langmuir-Blodgett (LB) films: characterisation and application", *Thin Solid Films*, **379**, 240, 2000.
- 77 WOHNATH, K.; GARCIA, J.R.; NART, F.C.; BATISTA, A.A. & OLIVEIRA Jr, O.N. "Electrochemical characterization of Langmuir-Blodgett films from the ruthenium complex mer-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)]", *Thin Solid Films*, **402**, 272, 2002.
- 78 ZHANG, X. & BARD, A.J. "Electrogenerated chemiluminescent emission from an organized (L-B) monolayer of a Ru(bpy)₃²⁺-based surfactant on semiconductor and metal electrodes", *J. Phys. Chem.*, **92**, 5566, 1988.
- 79 DHANABALAN, A.; GAFFO, L.; BARROS, A.M.; MOREIRA, W.C. & OLIVEIRA Jr., O.N. "Surface pressure and surface potential isotherms of ytterbium bisphthalocyanine langmuir-blodgett monolayers", *Langmuir*, **15**, 3944, 1999.
- 80 WOHNATH, K.; ARAUJO, M.P.; BATISTA, A.A.; DINELLI, L.R.; MOREIRA, I.S.; CASTELLANO, E.E.; ELENA, J. "Electrosynthesis of binuclear ruthenium complexes from [RuCl₃(dppb)(L)] as precursor (L=pyridine(py), 4-methylpyridine(4-pic), dimethylsulphoxide (dmsO) and dppb=1,4-bis(diphenylphosphino)butane) *J. Chem. Soc. Dalton*, **19**, 3383, 2000.
- 81 YUAN, R.; CHAIN, Y.Q.; SHEN, G.L. & YU, R.Q." chemically modified electrode based on poly[tetra(4-aminophenyl)porphyrin] as a pH sensor". *Talanta*. **40**(8): 1255, 1993.
- 82 ZANG, T.F.; XIE, Z.Y.; TANG, H.; SHEN, G.L. & YU, R.Q. " Potentiometric pH sensors based on chemically modified electrodes with electropolymerized metal-tetraaminophthalocyanine". *Talanta*, **45**, 291, 1997.
- 83 LINDINO, C.A. & BULHÕES, L.ºS. "The potentiometric response of chemically modified electrodes". *Anal. Chim. Acta.*, **334**, 317, 1996.
- 84 DAUNERT S.; WALACE, S.; FLORIDO, A. & BACHAS, L.G. "Anion-selective electrodes based on electropolymerized porphyrins films". *Anal. Chem.*, **63**, 1676, 1991.
- 85 BUTTNER, E. & HOLZE, R. "Hydroquinone oxidation electrocatalysis at polyaniline films". *J. Electroanal. Chem.*, **508**, 150, 2001.
- 86 LI, F.; PANG, Y. Q.; LIN, X. Q. & CUI, H. " Determination of noradrenaline and dopamine in pharmaceutical injection samples by inhibition flow injection electrochemiluminescence of ruthenium complexes", *Talanta*, **59**, 627, 2003.

-
- 87 L. ROVER JÚNIOR, I.; J.C.B. FERNANDES, J. C. B.; NETO, G. O. & KUBOTA, B. L. T. "Development of a new FIA-potentiometric sensor for dopamine based on EVA-copper(II) ions", *J. Electroanal. Chem.*, **481**, 34, 2000.
- 88 BRITO, P.J. SANTHANAM, K.S.V. & AJAYAN, P.M. "Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine", *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, **41**, 121, 1996.
- 89 WEN. X.L.; JIA, Y. H. & , LIU, Z.L." Micellar effects on the electrochemistry of dopamine and its selective detection in the presence of ascorbic acid", *Talanta*, **50**, 1027, 1999.
- 90 DALMIA, A.; LIU, C.C. & SAVINELL, R.F. "Electrochemical behavior of gold electrodes modified with self-assembled monolayers with a acid end group for selective detection of dopamine", *J. Electroanal. Chem.*, **430**, 205, 1997.
- 91 ZHANG, H. M.; LIU, N. Q. & ZHU, Z. "Electrocatalytic response of dopamine at a DL-homocysteine self-assembled gold electrode", *Microchemical Journal*, **64**, 277, 2000.
- 92 Wang, Q.; Jiang, N. & Li, N. "Electrocatalytic response of dopamine at a thiolacticacid self-assembled gold electrode" *Microchemical Journal*, **68**, 77, 2001.
- 93 KANG, T.F.; SHEN, G.L. & YU, R.Q. "Voltammetric behavior of dopamine at nickel phthalocyanine polymer modified electrodes and analytical applications". *Anal. Chim. Acta*, **356**, 245, 1997
- 94 RAJ, C.R.; TOKUDA, K. & OHSAKA, T."Electroanalytical applications of cationic self-assembled monolayers: square-wave voltammetric determination of dopamine and ascorbate" *Bioelectrochemistry*. **53**, 183, 2001.
- 95 LEHNINGER, A.L. *Princípios de Bioquímica*. Trad. W.R. Lodi e A.A. Simões. São Paulo, Sarvier, 1984.
- 96 BRANEN, A.L.; DAVIDSON, P.M. & SALMINEN, S. "Food Additives", Marcel Dekker, Inc., NY. 1989.
- 97 FUNG. Y & MO, S. "Application of saquare-wave voltametric for determination of ascorbic acid in soft drinks and fruit juices a flow-injection system". *Anal. Chim. Acta*. **261**, 375, 1992.
- 98 YU, A.M. & CHEM, H.Y. "Electrocatalytic oxidation and determination of ascorbic acid at poly(glutamic acid) chemically modified electrode". *Anal. Chim. Acta*. **344**, 181, 1997.
- 99 HUANG, S.; LIN, H. & YU, R. "Electrocatalysis of a chemically modified poly(naphthylamine) film electrode". *Anal. Chim. Acta*. **262**, 331, 1992.
- 100 GAO, Z. SIOW, K.S.; NG, A. & ZHANG, Y. " Determination of ascorbic acid in a mixture of ascorbic acid and uric acid at a chemically modified electrode". *Anal Chim. Acta*. **343**, 49, 1997.

-
- 101 WRING, S.A.; HART, J.P. & BIRCH, B.J. "Voltametric behaviour of ascorbic acid at a graphite-epoxy copolymer electrode chemically modified with cobalt phthalocyanine and its amperometric determination in multivitamin preparations". *Anal. Chim. Acta.* **229**, 63, 1990.
- 102 MATOS, R.C.; AUGELLI, M.A.; PEDROTTI, J.J. LAGO, C.L. & ANGNES, L. "Amperometric differential determination of ascorbic acid in beverages and vitamin C tablets using a flow cell containing an array of gold microelectrodes modified with palladium", *Electroanalysis.* **10(13)**, 887, 1998.
- 103 UCHIYAMA, S. & UMETSU, Y. "Concentration-step amperometric sensor of L-ascorbic acid using cucumber juice", *Anal. Chim. Acta.* **255**, 53, 1991.
- 104 AZEVEDO, C., M., N. *Desenvolvimento de eletrodos modificados e métodos analíticos.* São Paulo, USP, 1999, Tese de Doutorado, 109p.
- 105 Rinne, J.O.; Myllykyla, T.; Marjamaki, P. "A postmortem study of brain nicotinic receptors in parkinsons and alzheimers-disease" *Brain Res.*, **547**, 167, 1991.
- 106 ANICETO, C. & FATIBELLO-FILHO, O. "Determinação espectrofotométrica por injeção em fluxo de paracetamol (acetaminofeno) em formulações farmacêuticas". *Quim. Nova*, **25(3)** 387, 2002.
- 107 The United States Pharmacopeia – The National Formulary – USP, NF- 18, 16, 1995.
- 108 Official Methods of Analysis of the AOAC – Association of Official Analytical Chemists, Inc.: Arlington, 40^a ed, 720, 1984.