

QUÍMICA DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES CONSTITUÍDOS POR PORFIRINAS E COMPLEXOS METÁLICOS

Koiti Araki* e Henrique Eisi Toma

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo-SP.

Recebido em 12/7/01; aceito em 5/3/02

CHEMISTRY OF SUPRAMOLECULAR SYSTEMS CONTAINING PORPHYRINS AND METAL COMPLEXES. Supramolecular chemistry is expected to keep a high developing pace in the next years, giving support to the advancement of molecular devices and nanotechnology. In this sense, porphyrins and their analogues should play a significant role as a consequence of their catalytic, electrocatalytic, photochemical and photoelectrochemical properties. In this review we focused on our own strategy based on coordination chemistry for the design and build-up of supermolecules and supramolecular structures constituted by polynuclear porphyrins and metalloporphyrins. Included are also their properties and potential applications.

Keywords: supramolecular chemistry; polynuclear porphyrins; electrocatalysis.

INTRODUÇÃO

A química supramolecular utiliza uma abordagem centrada na associação de espécies moleculares, visando a obtenção de uma determinada propriedade ou funcionalidade. Nesse sentido, supermoléculas têm sido projetadas com propriedades específicas, tais como automontagem, reconhecimento molecular, transformação, transporte e sinalização^{1,2}. A organização molecular também tem sido explorada para promover a transferência vetorial de elétrons (ou separação de cargas fotoinduzida) e de energia (ou efeito antena), fenômenos essenciais nos processos de conversão da luz solar em energia química ou elétrica³⁻⁸. Além disso, as supermoléculas podem ser concebidas de modo a serem consideradas inteligentes, isto é, com capacidade de compreender e responder a sinais químicos sendo, portanto, capazes de executar certas funções. O desenvolvimento de espécies moleculares funcionais poderá levar a dispositivos baseados em sistemas químicos integrados⁹, em áreas como a eletrônica e fotônica molecular¹⁰⁻¹².

Dentro do enfoque supramolecular, não basta ligar várias espécies moleculares para se obter supermoléculas. É desejável a busca da funcionalidade ou de um determinado propósito. Outro parâmetro importante é o grau de acoplamento eletrônico entre as subunidades. Geralmente são classificadas como supermoléculas aquelas espécies nas quais as propriedades eletrônicas das subunidades são apenas perturbadas devido à formação das ligações entre as mesmas¹⁰. Esse ponto é muito importante, pois permite o planejamento das supermoléculas em função das propriedades de seus componentes. As interações intermoleculares podem ser bastante pronunciadas, como no caso das espécies formadas pelo empilhamento de moléculas de porfirinas e ftalocianinas, que apresentam condutividade elétrica similar à dos metais quando dopados, sugerindo a presença de um sistema π deslocalizado por toda a extensão da pilha¹³. Interações eletrônicas mais fracas, mas não menos importantes, podem ser observadas nas membranas, vesículas e filmes de Langmuir-Blodgett (LB). Todos os materiais obtidos por automontagem podem ser incluídos na classe dos arranjos supramoleculares.

Outro aspecto importante no desenvolvimento da química supramolecular é o reconhecimento molecular. Lehn² definiu o reco-

nhecimento molecular como a expressão da energia e da informação armazenadas na ligação de um dado substrato pelo seu receptor. Embora todas as moléculas possuam e transportem informações químicas, para se verificar o fenômeno do reconhecimento molecular são necessárias estruturas mais ou menos complexas, capazes de lê-las de forma seletiva ou específica.

A linguagem química é inerentemente molecular, ou seja, as informações encontram-se armazenadas nos átomos e em suas ligações, na estereoquímica e conformações, na dimensão e topologia, bem como nos estados eletrônicos e redox das moléculas. Assim, um sítio ativo é caracterizado pelo seu tamanho, forma, polaridade, polarizabilidade, além do número e disposição espacial dos sítios interagentes². O reconhecimento molecular implica numa complementaridade da distribuição espacial e funcional dos sítios, de forma semelhante ao modelo de chave e fechadura de Emil Fischer¹⁴. Na realidade, o reconhecimento molecular é uma evolução desse conceito e implica na existência de grandes diferenças de energia livre de interação com um dado substrato ou grupo de substratos. Logo, seletividade e especificidade são uma medida das energias livres de interação entre o receptor e o substrato. Entretanto, para que isso seja possível torna-se imprescindível a presença de dois ou mais sítios de interação e/ou a contribuição simultânea de fatores estéricos, topológicos e eletrônicos (principalmente polaridade e polarizabilidade). A estabilidade e a seletividade são dependentes do meio, ou seja, do equilíbrio entre a solvatação do substrato e do receptor e a interação direta entre os mesmos.

Um aspecto interessante quando se trata do reconhecimento molecular é a necessidade das ligações formadas serem lábeis. Essa característica é fundamental para que as ligações individuais possam se formar e quebrar mais ou menos rapidamente, até o sistema alcançar a situação de menor energia. Assim, uma alta seletividade é conseguida utilizando-se não apenas uma, mas múltiplas interações concomitantes. Isso faz com que as estruturas supramoleculares com reconhecimento molecular, sejam capazes de montarem-se, corrigirem-se e regenerarem-se espontaneamente, como no caso das micelas, vesículas e membranas. Logo, a ligação C-C onipresente na química orgânica é inadequada, pois não apresenta a flexibilidade química necessária. Em contraste, a ligação coordenativa metal/ligante apresenta as características ideais, além de poder-se ajustar a força de interação e a labilidade/inércia, simplesmente variando-se o metal e/

*e-mail: koiaraki@iq.usp.br

ou os ligantes. Além disso, dispõe-se de uma gama muito maior de elementos químicos, estereoquímicas e estados de oxidação para se controlar o reconhecimento molecular, bem como para compor sistemas supramoleculares funcionais.

Este artigo aborda os avanços no estudo de supermoléculas e sistemas supramoleculares baseados em porfirinas, em particular aqueles que possuem complexos de metais de transição em sua estrutura¹⁵. O desenvolvimento das supermoléculas constituídas por polipiridinas de rutênio foi um marco no desenvolvimento da química supramolecular baseada em compostos de coordenação. Por outro lado, os sistemas supramoleculares estão sendo estudados tendo em vista a obtenção de dispositivos moleculares. Esses temas serão brevemente abordados e, em seguida, serão discutidas a química e as propriedades dos sistemas supramoleculares e supermoléculas constituídas por porfirinas e complexos de metais de transição.

DISPOSITIVOS MOLECULARES

Os dispositivos moleculares podem ser definidos como estruturas organizadas constituídas por espécies químicas funcionalmente integradas, por meio do arranjo adequado de componentes moleculares específicos². Suas propriedades são decorrentes da organização funcional de cada componente no espaço e no tempo. Geralmente executam operações simples como separar cargas, transportar íons ou moléculas, transportar elétrons ou energia, etc. Entretanto, pode-se fazer uma analogia com os componentes eletrônicos que, quando organizados ou incorporados em sistemas de maior complexidade, podem gerar dispositivos capazes de executar funções mais complexas. Tais dispositivos podem ser ativados por meio da luz, de elétrons ou de íons, de modo que podem ser classificados como dispositivos fotônicos, eletrônicos ou iônicos^{2,10,12}, respectivamente.

Vários tipos de dispositivos moleculares vêm sendo preparados e estudados, mas o sistema fotossintético artificial desenvolvido por Gust *et al.*^{16,17} é, sem dúvida, um dos exemplos mais interessantes e ilustrativos. Eles estudaram as propriedades fotofísicas de diversas porfirinas supermoleculares contendo grupos carotenóides e quinonas, até chegarem a uma supermolécula constituída por cinco componentes^{16,18} ou pêntade (Figura 1). A separação de cargas ocorre com uma eficiência de 83%, sendo o tempo de vida desse estado excitado igual a 55 μ s. Este é suficientemente longo para que o pêntade possa ser utilizado como sensibilizador em sistemas fotossintéticos artificiais e dispositivos moleculares.

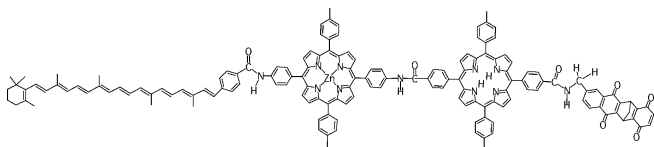


Figura 1. Pêntade estudado por Gust *et al.*^{23,31} contendo cinco componentes num arranjo linear.

A fotossíntese é um processo complexo no qual o transporte de elétrons está acoplado ao de prótons, gerando um potencial eletroquímico trans-membrânico ou “força eletromotriz protônica”, pmf. Proteínas trans-membrânicas, como os citocromos e outros complexos que participam da cadeia de transporte de elétrons nas mitocôndrias, conseguem acoplar o movimento dos elétrons com o transporte de prótons, conservando uma parte da energia eletroquímica na forma de pmf. Assim, os organismos vivos acoplam processos espontâneos a não-espontâneos para produzir compostos com alto conteúdo energético como o ATP.

Recentemente, Gust e colaboradores¹⁹ desenvolveram um sistema capaz de realizar o transporte foto-induzido de prótons através de uma membrana lipossomal, tornando ácida a solução interna. Para isso, foi utilizada uma porfirina supermolecular capaz de gerar a espécie $C^{+}-P-Q^{-}$ (onde C=caroteno, P=porfirina e Q=naftoquinona), quando excitada com luz visível. Essa supermolécula foi incorporada na membrana de modo que a quinona ficasse próxima à interface solução externa/membrana e o grupo carotenóide na interface membrana/solução interna. Além disso, foi dissolvida na membrana uma quinona lipofílica, Q_s , responsável pelo transporte ativo de prótons. O mecanismo desse processo envolve três etapas: 1) redução de Q_s (quinona) na interface solução externa/membrana pelo grupo $P-Q^{-}$ da supermolécula no estado excitado de separação de cargas e captura de um próton formando uma hidroquinona, HQ_s^{-} ; 2) migração de HQ_s^{-} para a interface membrana/solução interna e 3) oxidação de HQ_s^{-} pelo grupo $C^{+}-P$ e liberação do próton na solução interna do lipossoma.

Em seguida, a enzima F_0F_1 -ATP sintase foi incorporada à membrana, de modo que o pmf gerado pudesse ser utilizado para promover uma reação não-espontânea, ou seja, a produção de ATP a partir de ADP e fosfato inorgânico. Um esquema dessa membrana fotossintética artificial²⁰ é mostrado na Figura 2. A irradiação desse sistema supramolecular com luz visível levou à produção de ATP com um rendimento quântico superior a 7%, contra um potencial químico de ATP de cerca de 12 kcal mol⁻¹. Esse é o primeiro sistema artificial capaz de converter luz visível em ATP, mimetizando o sistema fotossintético natural.

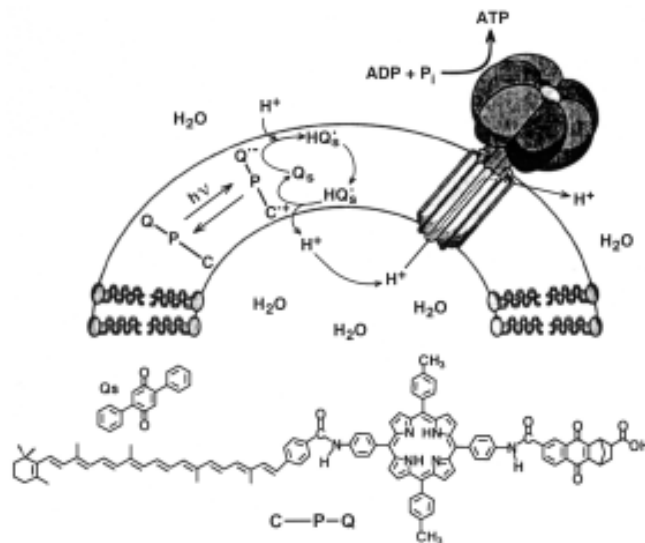


Figura 2. Esquema da membrana fotossintética artificial mostrando o mecanismo de transporte foto-induzido de prótons e a conversão do pmf em ATP pela enzima F_0F_1 -ATP sintase^{33,34}. As estruturas do triade C-P-Q e de Q_s são mostrados na parte inferior da figura

COMPLEXOS DE RUTÊNIO SUPERMOLECULARES

A química de coordenação está ganhando destaque crescente no campo da química supramolecular. Tal tendência deve-se às características favoráveis dos compostos de coordenação, como a ocorrência de várias geometrias e números de coordenação, à possibilidade de se obter supermoléculas por meio de reações de automontagem (“self-assembly”) e à capacidade dos complexos de se regenerarem espontaneamente, aliada às propriedades redox, catalíticas e

fotoquímicas dos mesmos^{10,12}. Podemos distinguir dois tipos de estratégias: a) o complexo metálico é introduzido para promover a automontagem coordenativa de dois ou mais componentes de complexos supermoleculares, ou b) os complexos metálicos são utilizados como componentes ativos das supermoléculas. Vários íons metálicos podem ser utilizados, mas os complexos de rutênio^{10,12}, paládio e platina^{21,22} têm sido mais frequentemente empregados. Os complexos de rutênio, principalmente com ligantes polipiridínicos como a 2,2'-bipiridina e a terpiridina, têm sido largamente empregados em função de sua estabilidade e propriedades fotoquímicas. Por outro lado, íons Pt(II) e Pd(II) têm sido utilizados por formarem complexos relativamente estáveis de estrutura quadrada, possibilitando a obtenção de "grades" e "fitas" supramoleculares^{23,24}. O número restrito de sistemas que serão abordados abaixo contempla apenas uma pequena fração dos sistemas supramoleculares estudados, mas é uma amostragem significativa dos tipos de supermoléculas que podem ser desenvolvidos.

O grupo de Química Supramolecular da USP foi um dos primeiros a utilizar sistematicamente a química de coordenação para a preparação de supermoléculas polinucleares. Em 1986, foram publicados os resultados dos estudos referentes aos complexos heptanucleares²⁵ formados pela coordenação de 6 grupos pentacianoferrato ou pentaaminrutênio aos nitrogênios periféricos do complexo ponte tridimensional tris-(bipirazina)rutênio(II) (Figura 3). Este foi um dos primeiros exemplos do uso de compostos de coordenação para a preparação de complexos supramoleculares. Vários outros trabalhos seguiram-se nessa linha, principalmente com "clusters" trigonais de acetato de rutênio²⁶, diiminas de ferro²⁷, porfirinas e porfirinas²⁸. Estes últimos serão discutidos posteriormente, em detalhe.

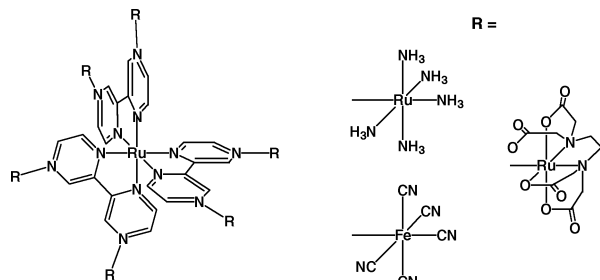


Figura 3. Estrutura dos complexos heptanucleares formados pela coordenação de 6 grupos pentacianoferrato, pentaaminrutênio ou Ru(edta) aos nitrogênios periféricos do complexo multi-ponte tridimensional tris(bipirazina)rutênio(II)

Balzani, Sauvage e colaboradores^{8,29} contribuíram extensamente para o desenvolvimento da química inorgânica supramolecular aprimorando a estratégia denominada "complexos como metais e complexos como ligantes". Para isso foram utilizados ligantes contendo dois sítios de coordenação (ditópicos) como o 2,3-dipiridilpirazina (2,3-dpp) e 2,5-dipiridilpirazina (2,5-dpp), para a preparação dos complexos ponte (complexos ligantes), e 2,2'-bipiridina (bipy), 2,2'-biquinolina (biq) ou 1,10-fenantroline (phen) para a obtenção dos complexos terminais (Figura 4). Outros ligantes ponte como a tetrapirido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]fenazina³⁰ (tppz) e 2,3,5,6-tetrakis(2-piridil)pirazina³¹ (tppyz) também têm sido utilizados.

A utilização de ligantes ponte como dpp e tppz e de ligantes terminais como bipy e phen possibilita a preparação de complexos homo ou hetero polinucleares de estrutura definida. Assim, Balzani e colaboradores^{11,32} prepararam complexos com dois, três, quatro, seis, sete, dez e treze íons Ru(II). Alguns dos complexos

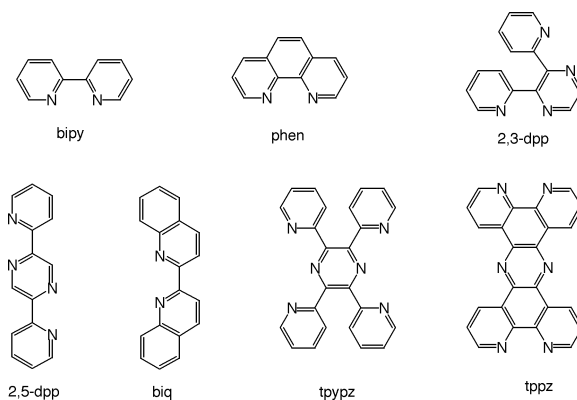


Figura 4. Estrutura dos ligantes mais comumente utilizados para a preparação de complexos de rutênio polinucleares

supermoleculares obtidos com 2,3-dpp são mostrados na Figura 5. Todos são luminescentes tanto em solução à temperatura ambiente como em matriz rígida a 77K. As velocidades de transferência intramolecular de energia são rápidas e quantitativas, e o decaimento do estado excitado é mono-exponencial. As propriedades eletrônicas, luminescentes, fotofísicas e redox dos grupos terminais podem ser controladas, dado o grande número de ligantes polipiridínicos disponíveis. A interação eletrônica entre os íons rutênio nesses complexos é relativamente elevada, pois o acoplamento através do grupo dpp ponte é forte. Apesar disso, o modelo de orbitais moleculares localizados ainda pode ser utilizado para correlacionar os dados eletroquímicos e espectroscópicos. O estado excitado de menor energia tende a estar localizado no complexo de rutênio com o maior número de ligantes 2,3-dpp coordenados³³.

Os complexos de 2,2'-bipy são estáveis, mas ocorrem como uma mistura de estereoisômeros. Isso dificulta os estudos fotofísicos, pois as distâncias e as interações entre os sítios refletem uma média. Por isso, o uso de ligantes ponte tendo 2,2':6',2''-terpiridina como sítios coordenantes são muito mais convenientes do ponto de vista estrutural, principalmente se estiverem ligados pela posição 4' - do anel. Além disso, o uso de conectores rígidos como o fenileno³⁴ ou o acetileno^{7,35} permite um controle adequado sobre a distância entre os sítios ativos e a obtenção de oligômeros e polímeros lineares³⁶, quando reagem com metais de transição adequados (Figura 6).

Sauvage, Balzani e colaboradores^{3,7,8,29,37,38} estudaram as propriedades de complexos binucleares de rutênio e ósmio (Figura 6) variando o número de fenilenos como grupos-ponte. Em nenhum dos complexos binucleares contendo ósmio pode-se observar a luminescência do complexo de rutênio. Estudos fotofísicos mostraram que a luminescência do Ru(terpy)₂ é suprimida pela transferência de energia para o complexo Os(terpy)₂. Também, foi demonstrado que a transferência de energia ocorre quantitativamente pelo mecanismo de troca (Dexter), comprovando que os espaçadores do tipo fenileno são excelentes fios moleculares^{3,38,39}. O mesmo comportamento foi observado mesmo quando aqueles sítios foram afastados por uma distância de cerca de 20 Å. Esses estudos foram estendidos para supermoléculas lineares contendo complexos de ródio e irídio.

AUTOMONTAGEM COORDENATIVA DE PORFIRINAS SUPERMOLECULARES

Porfirinas e metaloporfirinas apresentam estruturas planares relativamente rígidas e possuem uma simetria que favorece a formação de materiais cristalinos contendo cavidades relativamente gran-

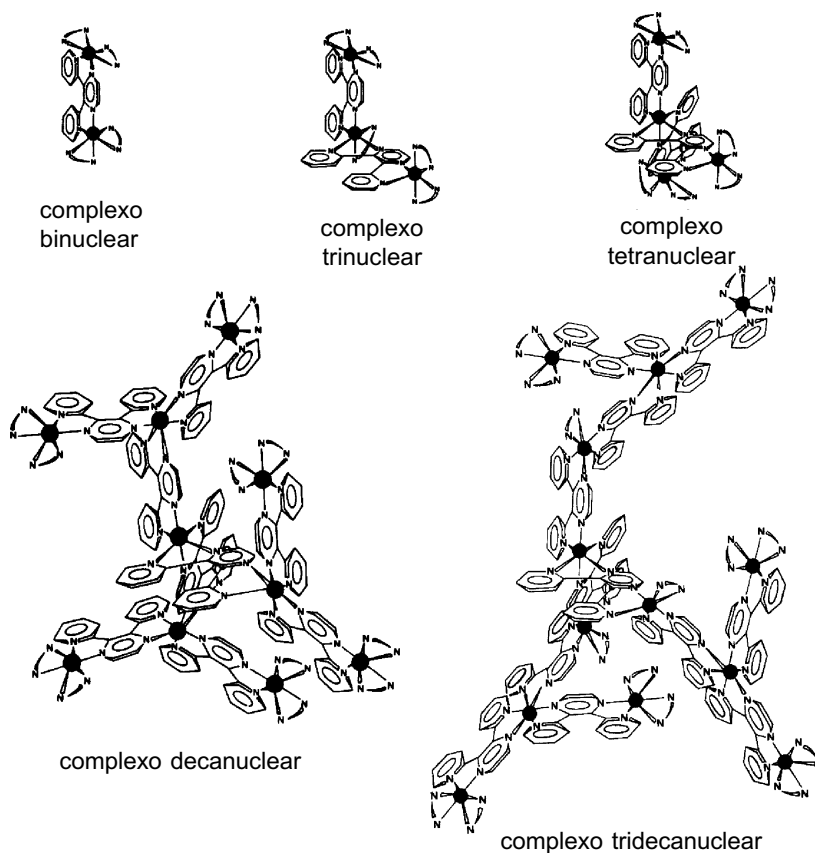


Figura 5. Estrutura dos complexos bi, tri, tetra, deca e tridecanucleares de rutênio com 2,3-dpp e bipy como ligantes ponte e terminais, respectivamente

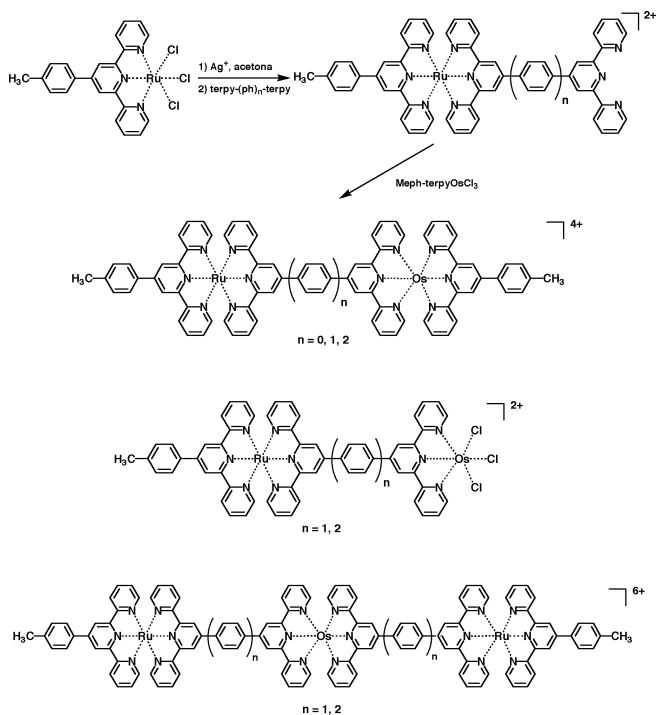


Figura 6. Complexos bi- e tri- heteronucleares de rutênio e ósmio com ligantes bis-terpiridina conectados por um ou dois fenilenos como grupos-ponte⁷⁵

des. Esse processo pode ser controlado por substituintes apropriados, capazes de se ligarem a outras moléculas por meio de ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo ou de van der Waals. Por exemplo, a *meso*-tetrafenilporfirina, $\text{H}_2(\text{TPP})$, forma clatratos⁴⁰ estabilizados por interações fracas, onde moléculas do substrato podem se intercalar entre pilhas de moléculas da porfirina. A funcionalização dos substituintes fenila com grupos polares ou coordenantes viabiliza o reconhecimento molecular e a formação de estruturas supramoleculares. Interações intermoleculares mais fortes levam a uma melhor organização espacial das moléculas e a uma melhor definição do tamanho dos poros. Isso propicia uma maior seletividade que no caso dos clatratos⁴⁰⁻⁴³. Alguns exemplos de derivados de $\text{H}_2(\text{TPP})$ estudados por Kumar e colaboradores⁴⁴ são mostrados na Figura 7. Observa-se que a *meso*-tetra(4-hidroxifenil)porfirina forma ligações de hidrogênio com moléculas vizinhas por meio de dois grupos fenol em *cis* gerando uma “fita” com cavidades relativamente pequenas. Em contraste, os grupos ácidos carboxílicos da *meso*-tetra(4-carboxifenil)porfirina formam duas ligações de hidrogênio mais fortes que os fenóis. Assim, a formação de “grades quadradas” é favorecida, provocando o aparecimento de cavidades significativamente maiores que no caso anterior.

O método de automontagem coordenativa vem sendo cada vez mais empregado na obtenção de supermoléculas e sistemas supramoleculares. Entretanto, para se utilizar essa estratégia é necessária a introdução de grupos coordenantes adequadamente distribuídos e orientados na estrutura da porfirina. Por exemplo, Fleischer e colaboradores⁴⁵ mostraram que os *meso*-(fenilpiridil)porfirinato zinco(II) podem se associar formando dímeros, trímeros ou mesmo

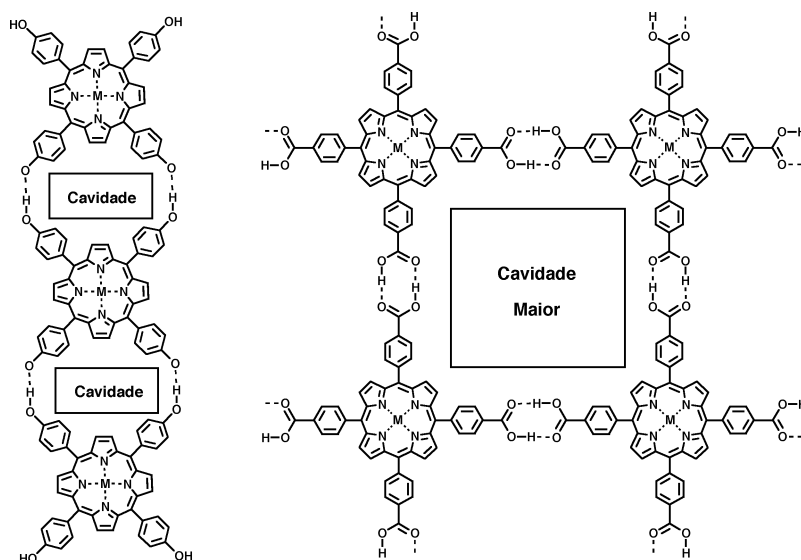


Figura 7. Reconhecimento molecular por meio de ligações de hidrogênio na meso-tetra(4-hidroxifenil)porfirina e meso-tetra(4-carboxifenil)porfirina^{85,86}, respectivamente, formando “fitas” e “grades quadradas”

polímeros de coordenação, dependendo do número e posição dos substituintes piridínicos. A mistura de Zn(TPP) com 5-(4-piridil)-10,15,20-trifenilporfirina, H₂(MPyTPP), leva à formação de dímeros, enquanto que a mistura de Zn(TPP) com 5,15-di(4-piridil)-10,20-difenilporfirina conduz à formação de trímeros em CHCl₃. Por outro lado, os espectros uv-vis, de fluorescência e de ¹H-RMN de soluções concentradas (>10⁻⁴ mol L⁻¹) de Zn(MPyTPP) indicaram a formação de polímeros de coordenação. Em todos os casos as estrutu-

ras supramoleculares são formadas pela coordenação de um substituinte piridina a uma das posições axiais do íon Zn(II) da porfirina, como mostrado na Figura 8. A capacidade coordenante do íon zinco(II) associada às ligações de hidrogênio com os substituintes periféricos também foi explorada por Ogoshi, Mizutani e colaboradores⁴⁶. Foram preparadas e estudadas zinco porfirinas *meso*-substituídas com a capacidade de reconhecer aminoácidos e carboidratos, principalmente β-manose e β-glicose.

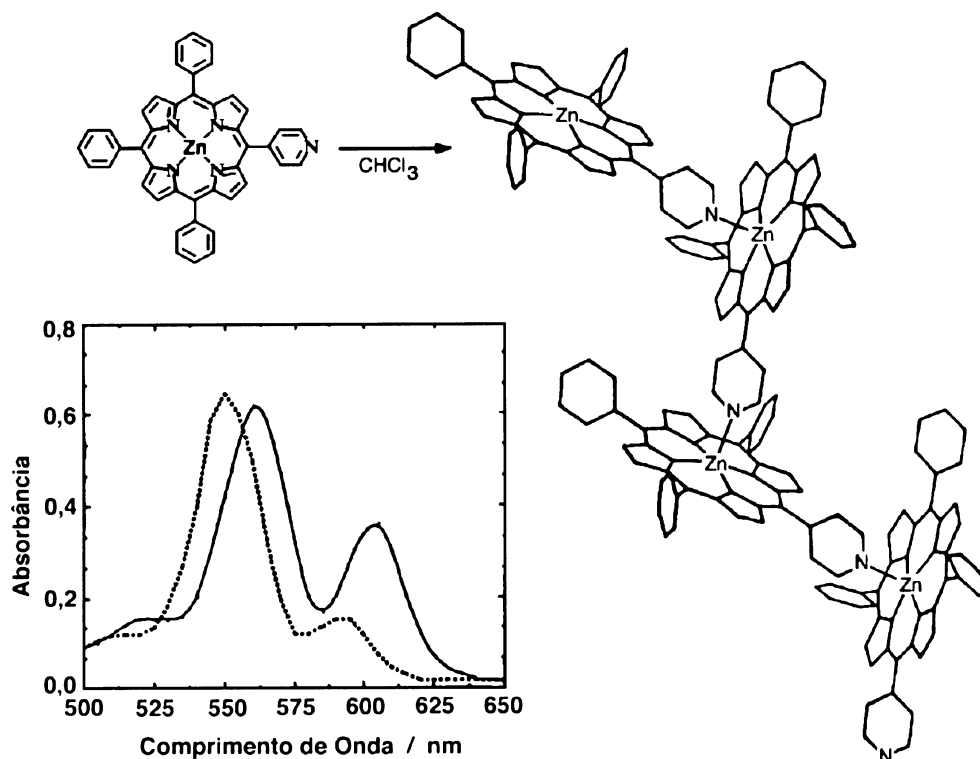


Figura 8. Esquema mostrando a estrutura do Zn(MPyTPP) e do polímero de coordenação⁸⁷ formado em soluções concentradas, em clorofórmio. No gráfico são mostrados os espectros das soluções 1x10⁻⁵ mol L⁻¹ (linha pontilhada) e 1x10⁻³ mol L⁻¹ (linha cheia) de Zn(MPyTPP), em clorofórmio

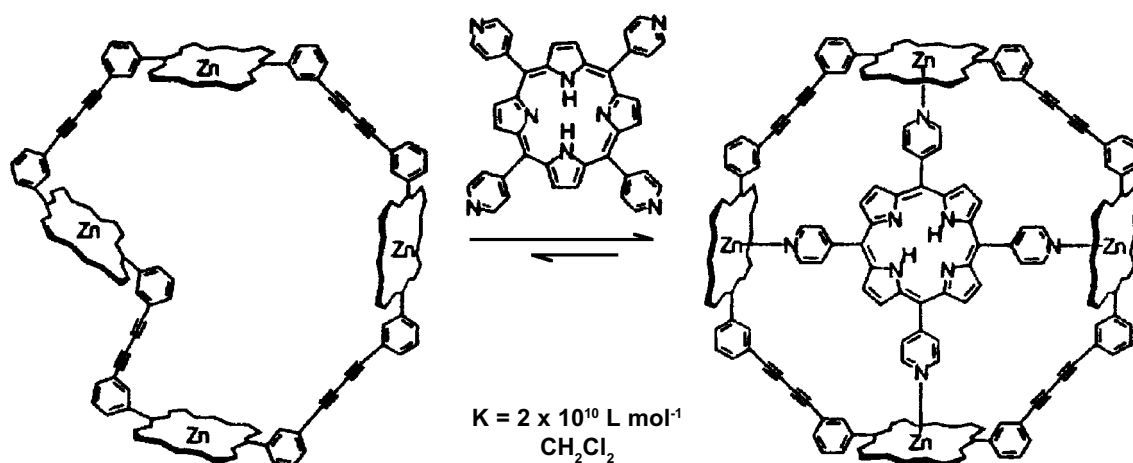


Figura 9. Exemplo de uma zinco porfirina cíclica tetramérica capaz de reconhecer o $\text{H}_2(4\text{-TPyP})$ utilizado como ligante molde, levando à reconstrução da estrutura supramolecular à direita

Por sua vez, Sanders e colaboradores⁴⁷ prepararam supermoléculas cíclicas e alicíclicas ligando 5,15-fenilporfirinas através de pontes acetileno-Pt-acetileno, butadiinos ou cadeias superiores, utilizando 4,4'-bipiridina, tris-4-piridiltriazina e *meso*-tetra(4-piridil)porfirinas, $\text{H}_2(4\text{-TPyP})$, como templates. Numa série de artigos publicados em 1995, as vantagens desse método para a preparação de porfirinas supermoleculares mais complexas foram extensamente exploradas. Nesses casos, é óbvio que a função do ligante molde é a de orientar as moléculas dos reagentes, de modo a favorecer a formação da supermolécula cíclica que melhor o acomode. Tais supermoléculas são capazes de reconhecer as moléculas “molde” utilizadas na síntese, levando à auto-reconstituição daquelas estruturas supramoleculares (Figura 9).

O método de automontagem coordenativa foi utilizado para gerar outra classe de supermoléculas. Fujita e colaboradores^{48,49} realizaram uma série de estudos, a partir de 1990, que culminaram com a obtenção de compostos cíclicos pela automontagem coordenativa de ligantes bipiridínicos com complexos de paládio, platina e cádmio. Foi demonstrado que as supermoléculas cíclicas são os produtos termodinamicamente mais estáveis, sendo obtidas preferencialmente em relação aos complexos mononucleares. Mais recentemente mostraram que essa estratégia também é adequada para a obtenção de catenanas⁴⁹⁻⁵¹, polímeros⁵² e estruturas tridimensionais^{51,53}. No caso da obtenção das catenanas, o fechamento do anel foi promovido pela formação de ligações coordenadas, por reconhecimento molecular. Esse método é diferente da estratégia utilizada por Sauvage *et al.*⁵⁴, que empregaram a coordenação da fenantrolina ou ligantes análogos para posicionar adequadamente os sítios reativos, formando preferencialmente as catenanas por métodos da química orgânica convencional. Esses estudos também foram realizados por Stang e colaboradores^{21,55} que otimizaram esse método. Foram assim criadas estratégias que possibilitam a preparação de estruturas tridimensionais de modo controlado⁵⁵⁻⁵⁷. Hupp e colaboradores^{22,58} utilizaram complexos (tricarbonil)rênio(I) para gerar estruturas quadradas por automontagem coordenativa.

Essa estratégia foi estendida para as piridilporfirinas por Drain e Lehn²³, tendo sido sintetizados e caracterizados dímeros lineares e angulares de $\text{H}_2(\text{MPyTPP})$, além de dímeros e tetrâmeros de 5,10-dipiridilporfirina e tetrâmeros de 5,15-dipiridilporfirina com PdCl_2 . Posteriormente, foram preparadas e caracterizadas supermoléculas

grade²⁴ (Figura 10), constituídas por quatro moléculas de *cis*-dipiridildifenilporfirinas e de tripiridilmonofenilporfirinas e uma molécula de $\text{H}_2(4\text{-TPyP})$ central, ligadas por doze unidades PdCl_2 . Por outro lado, fitas simples ou duplas de porfirinas foram preferencialmente obtidas quando *trans*-dipiridilporfirina e *mono*-piridilporfirina, ou *meso*-tetra(4-piridil)porfirina e *cis*-dipiridilporfirina ($\text{H}_2(\text{cis-DPyDPP})$) respectivamente, foram misturadas com $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ (Figura 11). Essas superestruturas são formadas espontaneamente e com rendimento de cerca de 90%, quando os reagentes são misturados em clorofórmio. Mas, o rendimento diminuiu para cerca de 70% quando a concentração aumenta de $<10 \mu\text{mol L}^{-1}$ para $20 \mu\text{mol L}^{-1}$. Stang e colaborado-

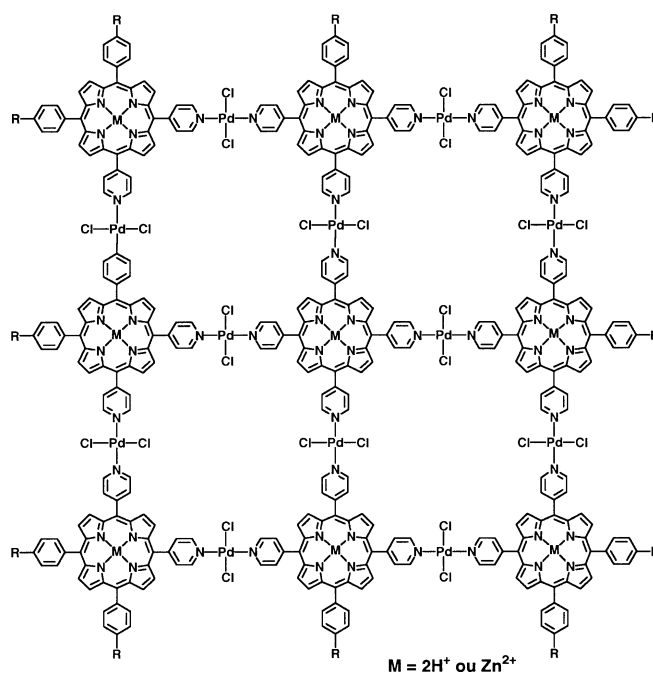


Figura 10. Grade de piridilporfirinas³⁸ obtida por automontagem coordenativa de quatro moléculas de *cis*-*meso*-dipiridildifenilporfirinas e de *meso*-tripiridilmonofenilporfirinas e uma molécula de *meso*-tetrapiridilporfirina, na presença de PdCl_2

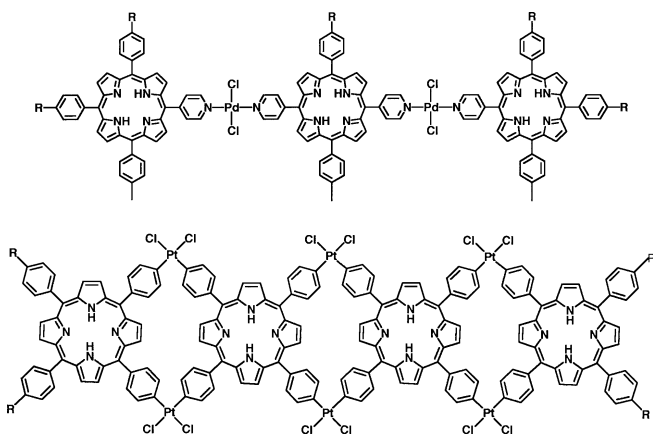


Figura 11. Fita simples (acima) ou dupla (abaixo) de porfirinas³⁸ obtidas por automontagem coordenativa, respectivamente, de trans-meso-dipiridilporfirina e meso-monopiridilporfirina ou meso-tetrapiridilporfirina e cis-meso-dipiridilporfirina com PdCl₂

res⁵⁷ realizaram estudos análogos utilizando complexos de Pd^{II}(dppp) ou Pd^{II}(binap) (dppp=1,3-bis(difenilfosfina)propano e binap=2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftaleno) ou 1,4-bis[trans-bis(trietilfosfina)]benzeno.

Alessio *et al.*⁵⁹ mostraram ser possível obter superestruturas quadradas em etapas utilizando complexos do tipo [RuCl₂XY], onde X=dimetilsulfóxido (dms) e Y=dms ou CO. Assim, pode-se obter aquelas superestruturas pela coordenação do complexo de rutênio e complexos de paládio (ou outros metais) a dois sítios de coordenação adjacentes da H₂(cis-DPyDPP). Hupp e colaboradores⁶⁰ obtiveram estruturas supramoleculares análogas utilizando complexos de (tricarbonil)rênio(I) ao invés do complexo de rutênio.

Os estudos acima conduzem naturalmente à obtenção de sólidos com estruturas muito bem definidas por ligações coordenadas, ou seja, de polímeros de coordenação. Materiais porfirínicos desse tipo devem possuir estruturas muito mais estáveis que as dos clatratos^{40,42,43}, além de canais relativamente grandes. Materiais porfirínicos dessa natureza foram produzidos pela reação de M(4-TPyP) com Cd²⁺, Hg²⁺ ou Pb²⁺, por Rogers e colaboradores⁶¹. Estes apresentam estrutura cristalina com poros propícios para a intercalação de moléculas como o 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE). Por outro lado, o sólido lamelar obtido com Hg²⁺ é capaz de intercalar quantidades variáveis de moléculas de TCE em suas camadas, provocando uma desordem estrutural.

Nos sistemas acima, o interesse estava voltado principalmente para o desenvolvimento de métodos de preparação de supermoléculas. Todavia, as porfirinas supermoléculares contendo substituintes terpiridina nas posições *meso*-, coordenadas com complexos de rutênio ou ósmio foram preparadas pelos grupos de Balzani, de Sauvage e de Harriman^{5,6,63}, tendo em vista suas propriedades foto-físicas. Esta é uma continuação dos estudos utilizando terpiridina para a preparação de supermoléculas por automontagem coordenativa⁶², discutido no tópico sobre complexos de rutênio supermoléculares.

Vários tipos de porfirinas supermoléculares contendo complexos de rutênio terpiridina podem ser gerados^{5,63}, dependendo do número e tipo de porfirinas com substituintes terpiridina utilizados. Um dos casos mais simples é mostrado na Figura 12, onde monoterpiridilporfirinas são utilizadas para a preparação de tríades⁶. Contudo, polímeros ou oligômeros podem ser preparados utilizando-

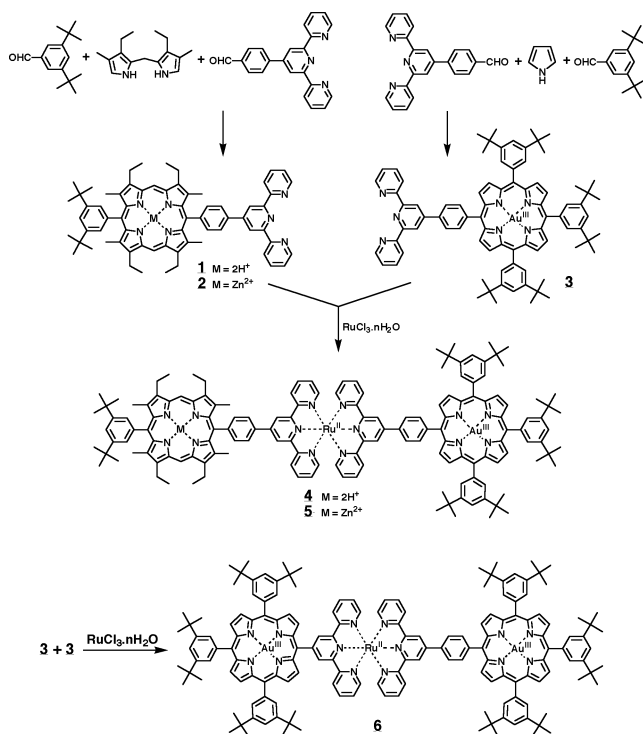


Figura 12. Esquema mostrando o método de obtenção de porfirinas com substituintes 2,2':6',2''-terpiridina e algumas supermoléculas obtidas por automontagem coordenativa

do-se ligantes *bis*-terpiridina com grupos fenileno ponte tendo um número variável de subunidades (vide Figura 6) e 5,15-*bis*-(terpiridil)porfirinas.

PORFIRINAS POLINUCLEARES COMO CATALISADORES MULTIELETRÔNICOS

M(TRPyP)

As propriedades das metaloporfirinas são fortemente dependentes do íon metálico coordenado ao anel porfirínico. Dentre as supermoléculas do tipo M(TRPyP), obtidas pela coordenação de quatro grupos [Ru(bipy)₂Cl]⁺ às *meso*-tetra(4-piridil)porfirinas (Figura 13), uma das mais interessantes é a derivada de níquel porfirina⁶⁴. Sabe-se que níquel porfirinas podem mimetizar a coenzima F-430 das bactérias metanogênicas, promovendo a redução eletrocatalítica de CO₂. Contudo, para que isso ocorra é necessário que a porfirina reduzida tenha acentuado caráter de Ni(I), isolobal com o radical metila. Duas ondas reversíveis e bem definidas foram observadas nos voltamogramas cíclicos do complexo, em -0,80 e -0,97 V. Estas foram atribuídas às duas reduções monoelétrônicas sucessivas do anel porfirínico, que são intensificadas na presença de CH₃I. Todavia, um efeito mais pronunciado foi observado no início da onda de redução de um dos ligantes bipyridina dos complexos de rutênio periféricos. Esse comportamento foi atribuído a) ao aumento da quantidade de elétrons disponível na molécula para promover a reação de redução multieletrônica e b) a um efeito eletrônico induzido pelos grupos [Ru(bipy)(bipy)Cl] que aumenta o caráter de Ni(I) da porfirina reduzida.

A coordenação de complexos de íons de metais de transição aos átomos de nitrogênio piridínicos das *meso*-tetrapiridilporfirinas não altera apenas as propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e de

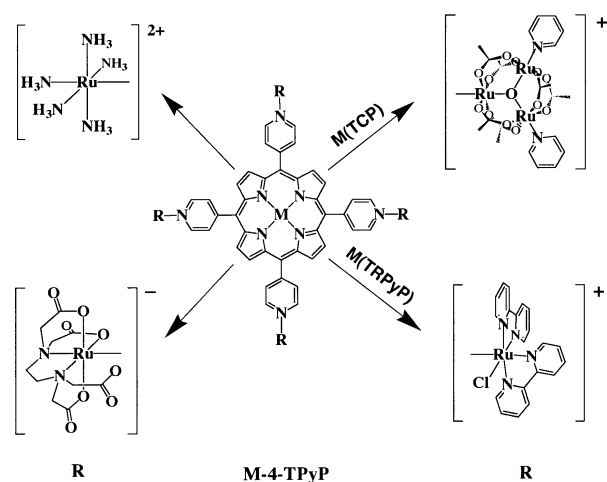


Figura 13. Esquema mostrando as estruturas das porfirinas supermoleculares obtidas pela coordenação de quatro grupos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$, $M(TRPyP)$; $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]^+$, $M(TCP)$; $[Ru(edta)]^-$ e $[Ru(NH_3)_3]^{2+}$ à meso-tetra(4-piridil)porfirina, onde $M = 2H^+$, Zn^{2+} , Mn^{2+} ou Co^{3+}

reatividade, mas também pode provocar profundas alterações na solubilidade e nas interações intermoleculares. Assim, verificou-se que a coordenação de grupos $[Ru(bipy)_2Cl]^+$ torna as espécies $M(4-TPyP)s$ solúveis em vários solventes^{64,66}, inclusive água, dependendo do contra-íon utilizado. Além disso, verificou-se que filmes moleculares bastante homogêneos são formados quando soluções metanólicas de $[M(TRPyP)](TFMS)_4$ são dispersas e evaporadas ao ar⁶⁶⁻⁶⁸. Logo, esse método pode ser utilizado para se obter eletrodos quimicamente modificados com porfirinas.

Os filmes moleculares de $M(TRPyP)$ são suficientemente homogêneos e compactos para impedir a penetração de espécies tais como $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, $[Ru(edta)(H_2O)]^{-2-}$, ácido ascórbico e NADH. Assim, estes não conseguem se difundir até a interface filme/eletrodo⁶⁷. Conseqüentemente, o filme atua como mediador do processo de transferência de elétrons, permitindo ou não a passagem de corrente dependendo da espécie redox presente. Ou seja, o eletrodo modificado comporta-se como um diodo, permitindo a passagem de elétrons apenas numa direção. Além disso, verificou-se que tais eletrodos modificados são eletrocataliticamente ativos em relação a substratos redutores. Assim, os eletrodos modificados de carbono vítreo foram explorados como sensores amperométricos de nitrito e sulfito, NADH, dopamina, ácido ascórbico e fenol⁶⁷⁻⁷⁰. Em todos os casos, foram observadas correntes significativamente mais intensas que no eletrodo convencional, não tendo sido observada a degradação da resposta eletroquímica mesmo após vários dias de uso e armazenamento ao ar, à temperatura ambiente. Nesses estudos também ficou evidente que o filme molecular de porfirinas polinucleares não apenas aumenta a velocidade de transferência de elétrons do substrato, mas também reduz significativamente o problema de envenenamento da superfície do eletrodo.

Apesar das características favoráveis mencionadas acima, os filmes de $M(TRPyP)$ são relativamente solúveis. Assim, foi desenvolvido um novo material porfirínico (Figura 14) constituído por camadas alternadas da porfirina tetracatiônica $M(TRPyP)$ e tetraaniônica meso-tetra(4-sulfonatofenil)porfirina, $M(TPPS)$. Esse novo material porfirínico supramolecular pode ser obtido por automontagem eletrostática na forma de filmes finos, com controle de espessura em nível molecular⁷¹. Além disso, o método permite a preparação de filmes de composição variável na direção perpendicular à superfície

do substrato. Eletrodos modificados com esses filmes eletrostaticamente montados^{28,69-73}, FEM, apresentam propriedades similares as dos filmes de $M(TRPyP)$, com a vantagem de serem mais estáveis e reprodutíveis.

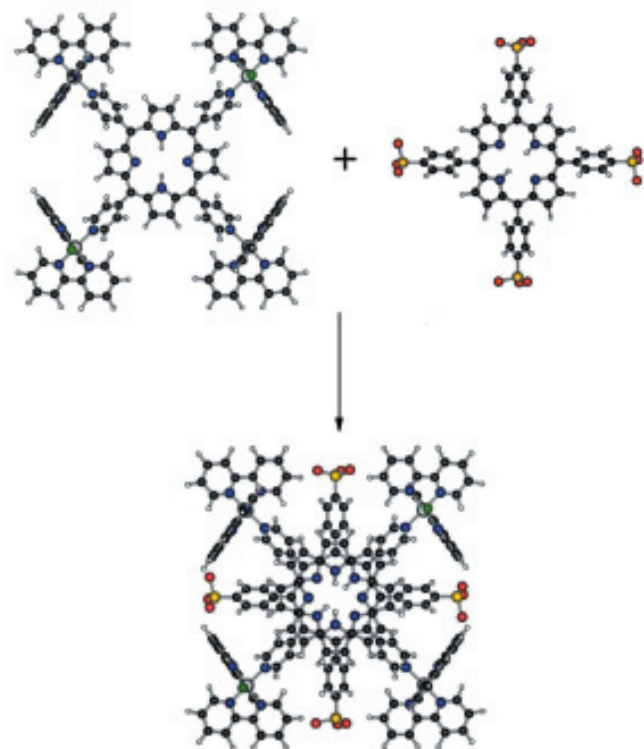


Figura 14. Esquema mostrando a associação de $M(TRPyP)$ e $M(TPPS)$ formando um par-iônico. Os filmes são obtidos pela associação lateral de um número muito grande de colunas de porfirinas formados pelo empilhamento controlado de pares-iônicos

Tendo em vista a excelente atividade eletrocatalítica dos FEM de $Co(TRPyP)/Zn(TPPS)$ para a reação de oxidação de sulfito, foi utilizado para o desenvolvimento de um sistema de análise de SO_3^{2-} em vinhos⁷⁰. O sulfito é normalmente adicionado aos vinhos como conservante, sendo classicamente analisado pelo método de Monier-Williams ou pelo método iodométrico. Mas, os eletrodos modificados com FEM tem baixa seletividade, e o vinho contém várias substâncias redutoras que atuam como interferentes. Por isso o sistema de análise conta com um dispositivo que converte SO_3^{2-} em SO_2 e o separa por difusão através de uma membrana semi-permeável de teflon. Então, é transferido para um fluxo coletor⁷⁰ que leva a amostra para o eletrodo modificado com FEM para ser quantificada. Os resultados foram reprodutíveis e consistentes com aqueles obtidos pelo método iodométrico. Contudo, a operação do sensor amperométrico é muito mais simples e permite uma análise mais rápida e precisa, mesmo no caso de amostras coloridas.

Porfirinas cluster

Uma nova série de meso-4-piridilporfirinas polinucleares foi recentemente preparada e caracterizada, visando a obtenção de catalisadores redox multieletrônicos. Estas supermoléculas, designadas $M(TCP)$ (Figura 13), foram preparadas⁷⁴⁻⁷⁷ por meio da coordenação de quatro grupos $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2]^+$ às $M(4-TPyP)$ (onde $M = H_2$, Zn^{2+} , Mn^{2+} e Co^{3+}). O comportamento espectroscópico e

voltamétrico geral das mesmas é análogo ao dos M(TRPyP), mas apresentam algumas peculiaridades devidas à presença dos clusters trinucleares de acetato de rutênio^{78,79}. A interação entre os íons rutênio no cluster é forte⁸⁰, fazendo com que os potenciais redox dos mesmos estejam distribuídos na faixa de -3 a +3 V, separados por mais ou menos 1 V. Os M(TCP) foram eletroquimicamente caracterizados na faixa de -1,5 a 2,5 V, em acetonitrila.

Os voltamogramas cíclicos⁷⁴ do H₂(TCP) exibem três ondas intensas e reversíveis em -1,14, 0,16 e 1,23, além de uma onda anódica irreversível em 2,3 V. Estas foram atribuídas aos pares Ru^{III}Ru^{III}Ru^{II}/Ru^{III}Ru^{II}Ru^{II}, Ru^{III}Ru^{III}Ru^{III}/Ru^{III}Ru^{III}Ru^{II}, Ru^{III}Ru^{III}Ru^{IV}/Ru^{III}Ru^{III}Ru^{III} e Ru^{III}Ru^{IV}Ru^{IV}/Ru^{III}Ru^{III}Ru^{IV}, respectivamente, por comparação com compostos análogos e baseando-se nos resultados de espectroeletróquímica⁸⁰. As ondas associadas aos processos redox do anel porfirínico não estão muito bem definidas, mas as ondas em -1,05, -0,72 e 1,68 V foram atribuídas aos processos P⁻²/P⁻/P⁰, respectivamente, e confirmadas por espectroeletróquímica.

O espectro uv-vis é dominado pela intensa banda Soret em 414 nm, mas se caracteriza pela superposição das bandas da porfirina e do cluster de rutênio, formando um envelope de absorção na faixa de 200 a 800 nm. Mesmo assim, é possível distinguir as bandas Q da porfirina em 518, 552, 579 e 645 nm, sobrepostas às bandas largas atribuídas às transições intracluster dos complexos periféricos. O derivado de zinco⁷⁵, Zn(TCP), apresenta um comportamento voltamétrico muito similar ao do derivado da porfirina base-livre, descrito acima. Mas, o espectro uv-vis é bastante influenciado pelo quinto ligante axial. Assim, o equilíbrio de coordenação foi estudado por titulação espectrofotométrica em diclorometano e acetonitrila, na faixa de 380 a 480 nm. As constantes de equilíbrio para os ligantes piridina, imidazol, acetonitrila e H₂O, em diclorometano, determinadas (Tabela 1) utilizando-se o método de Rose-Drago⁸¹, são significativamente maiores que para o complexo Zn(TPP) no mesmo solvente. Além disso, a constante de formação tende a aumentar em função da basicidade do ligante L, tanto para o Zn(TCP) como para o Zn(TPP), sugerindo que a coordenação do quinto ligante é controlada principalmente por fatores de natureza eletrostática. Assim, o aumento da constante de formação foi atribuído a uma diminuição da densidade eletrônica⁸² no íon Zn²⁺, demonstrando o caráter receptor eletrônico dos grupos [Ru₃O(OAc)₆(py₂)]⁺ coordenados aos nitrogênios piridínicos.

Porfirina cluster como modelo do citocromo-c oxidase

A redução tetraeletrônica de O₂ a H₂O é uma reação fundamental realizada pelos organismos vivos no final da cadeia respiratória, nas mitocôndrias. Do ponto de vista tecnológico, a realização da mesma reação em condições ambiente ainda continua sendo um dos grandes desafios para o desenvolvimento de células de combustíveis mais eficientes e de menor custo. De fato a redução de O₂ diretamente a água é uma reação extremamente difícil, por ser um processo multieletrônico acoplado ao transporte de prótons. Mas, no final da década de 70, Collman e Anson⁸³ sintetizaram uma cobalto porfirina [Co(P)] cofacial capaz de promover tal reação, quando adsorvida em eletrodos de carbono pirolítico (Figura 15). Esse resultado provocou uma verdadeira corrida no sentido de se elucidar os fatores responsáveis pela ativação das Co(P). O mecanismo mostrado na Figura 15 foi proposto por Anson e colaboradores⁸³ após estudos realizados, variando-se a distância entre os planos dos anéis porfirínicos e os metais coordenados aos mesmos. De acordo com esse mecanismo, a redução tetraeletrônica seria uma decorrência da coordenação simultânea da molécula de O₂ aos dois sítios metálicos⁸⁴, como no citocromo-c oxidase.

Contudo, outra hipótese plausível para a ineficiência do processo de redução tetraeletrônica era o fato do número de elétrons disponíveis no catalisador ser insuficiente para promover aquela reação. Assim, em 1987, foram iniciados no Laboratório de Química Supramolecular os estudos sobre as *meso*-tetrapiridilporfirinas coordenadas a complexos metálicos⁸⁵, na tentativa de se introduzir grupos doadores de elétrons nas porfirinas. Para tal, foram coordenados quatro complexos [Ru(NH₃)₅]²⁺ ou [Ru(edta)]⁻ aos nitrogênios piridínicos de M(4-TPyP)s (Figura 13), onde M = 2H⁺, Co³⁺ ou Fe³⁺. Apesar das diversas estratégias de síntese empregadas não foi possível desenvolver um método de obtenção eficiente para os derivados de [Ru(NH₃)₅]²⁺, tendo sido estudado apenas o derivado da base livre^{85,86}.

Porém, a reação do complexo [Ru(edta)(H₂O)]⁻ com Co(4-TPyP) e Fe(4-TPyP) levou à formação de compostos muito solúveis em água (Figura 13). Estes foram caracterizados por espectroscopia uv-vis e Raman ressonante, voltametria cíclica e espectroeletróquímica⁸⁵⁻⁸⁷. Os estudos catalíticos mostraram que a supermolécula [Fe^{II}-4-TPyP{Ru(edta)}₄] é um catalisador mais eficiente que as Fe(P) con-

Tabela 1. Constantes de equilíbrio de formação dos complexos (L)Zn(TPP) e (L)Zn(TCP), a 25 °C. py=piridina, ACN=acetonitrila, im=imidazol, DCM=diclorometano

	Zn(P)	Ligante	pK _a lig.	Solvente	K (mol ⁻¹ L)	Método
1	Zn(TPP)	py	5,29	benzeno	(5,3±0,2)x10 ³	Rose-Drago
2	Zn(TPP)	py	5,29	benzeno	(6,0±0,3)x10 ³	Miller-Dorough
3	Zn(TPP)	4-amino-py	9,17	benzeno	(4,5±0,4)x10 ⁴	Miller-Dorough
4	Zn(TPP)	4-cyano-py	1,91	benzeno	(6,3±0,6)x10 ²	Miller-Dorough
5	ZnT(4CIP)P ^a	py	5,29	benzeno	(1,10±0,06)x10 ⁴	Rose-Drago
6	ZnT(4MeOP)P ^b	py	5,29	benzeno	(4,90±0,02)x10 ³	Rose-Drago
7	Zn(TPP)	py	5,29	DCM	(6,9±0,4)x10 ³	Miller-Dorough
8	Zn(TPP)	py	5,29	DCM	(6,6±0,8)x10 ³	SQUAD
10	Zn(TPP)	im	6,65	DCM	(1,9±0,4)x10 ⁵	SQUAD
11	ZnTPyP	py	5,29	CHCl ₃	(5,8)x10 ³	Miller-Dorough
12	Zn(TCP)	ACN		DCM	4,5±0,2	Rose-Drago
13	Zn(TCP)	py	5,29	DCM	(4,8±0,4)x10 ⁴	Rose-Drago
14	Zn(TCP)	im	6,65	DCM	(1,7±1,6)x10 ⁷	Rose-Drago
15	Zn(TCP)	H ₂ O		ACN	1,6±0,1	Rose-Drago
16	Zn(TCP)	py	5,29	ACN	(1,5±0,3)x10 ²	Rose-Drago
17	Zn(TCP)	im	6,65	ACN	(4±1)x10 ³	Rose-Drago

a) *Meso*-tetra(4-clorofenil)porfirinato zinco(II); b) *Meso*-tetra(4-metoxifenil)porfirinato zinco(II).

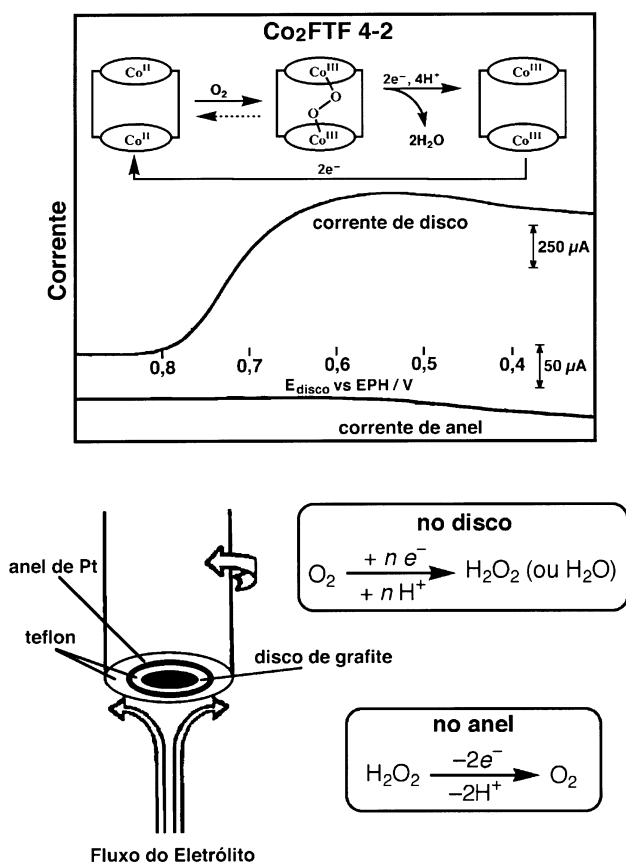


Figura 15. Acima: estrutura da cobalto porfirina cofacial de Collman e Anson e o voltamograma de anel-disco rotatório mostrando a intensa corrente de disco em relação à corrente de anel. Abaixo: esquema de eletrodo de anel-disco rotatório e as reações que ocorrem no disco e no anel

vencionais para a redução de O_2 . O mesmo foi observado no caso da espécie $[Co^{II}(4\text{-TPyP})\{Ru(\text{edta})\}_4]$ em solução, mas este levou à formação apenas de água oxigenada. Posteriormente, Anson e Shi⁸⁸ mostraram que essa $Co(P)$ tetra-rutenada não apresenta atividade para a redução tetraeletrônica mesmo quando adsorvida sobre eletrodos de carbono pirolítico.

Anson e Shi⁸⁸ tiveram sucesso na preparação *in situ* de eletrodos de carbono pirolítico modificados com $[Co(4\text{-TPyP})\{Ru(NH_3)_5\}_4]$ (Figura 13). Em contraste com o $[Co^{II}\text{-}4\text{-TPyP}\{Ru(\text{edta})\}_4]$, esta nova espécie mostrou-se um eficiente catalisador para a redução tetraeletrônica de O_2 . Posteriormente, foi realizado um estudo sistemático variando-se o número de grupos $[Ru(NH_3)_5]^{2+}$ coordenados⁸⁹, onde foi evidenciada a necessidade de se coordenar pelo menos três complexos para ativar a cobalto porfirina. Resultados análogos foram obtidos quando se utilizou *meso*-(4-cianofenil)porfirinato cobalto(II) ao invés de $Co(4\text{-TPyP})$ para preparar a supermolécula⁹⁰. Contudo, a presença de dois grupos metila nas posições 2 e 6 da fenila (Figura 16), fazendo com que este fique preferencialmente ortogonal ao anel porfirínico, transformou o catalisador tetraeletrônico em bielettrônico. Além disso, a espécie análoga (isômero) obtida com *meso*-(3-cianofenil)porfirinato cobalto(II) também catalisou apenas a redução de O_2 a H_2O_2 . Assim, foi sugerido que a ativação se deve principalmente ao efeito eletrônico de retrodoação dos complexos de rutênio(II) periféricos e não apenas ao número de elétrons disponíveis no catalisador para promover a redução tetraeletrônica.

Recentemente^{77,79}, as propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e electrocatalíticas do $Co(4\text{-TPyP})$ coordenado a quatro clusters $[Ru_3O(\text{OAc})_6(\text{py})_2]$, $Co(\text{TCP})$, foram estudadas pelo grupo de Química Supramolecular do IQ-USP. Este novo catalisador (Figura 13) apresenta quatro pares de ondas na faixa de $-1,5$ a $2,5$ V, atribuídas aos processos envolvendo os clusters de rutênio periféricos. Apesar dos voltamogramas cíclicos não apresentarem nenhuma evidência clara, os processos redox associados à cobalto porfirina foram elucidados por espectroeletrólise, na faixa de $0,7$ a $0,0$ V.

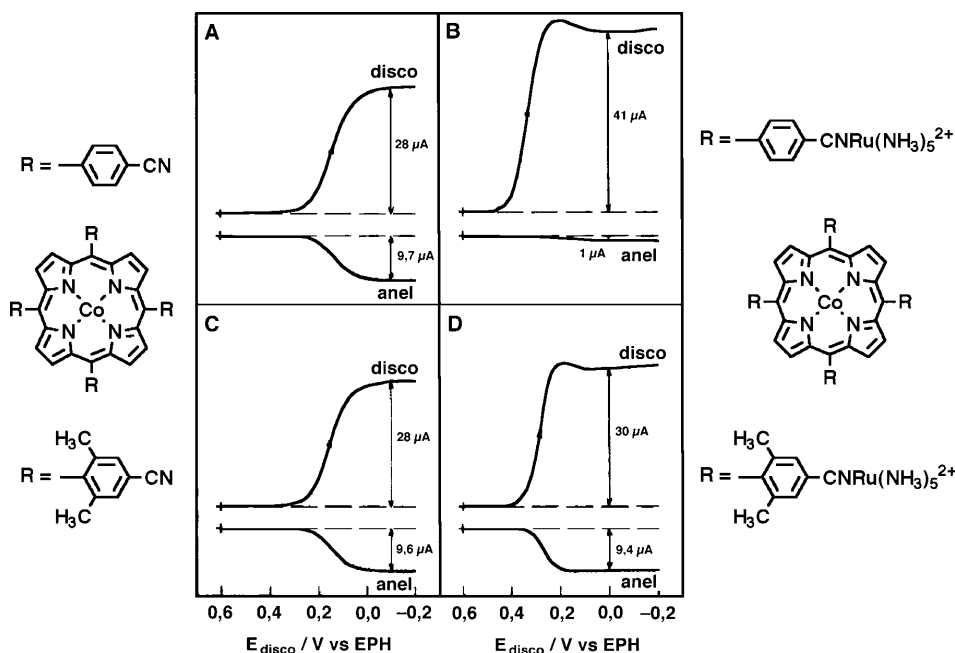


Figura 16. Voltamogramas de anel-disco rotatório mostrando a desativação do *meso*-tetra(4-cianofenil)porfirina cobalto(II) coordenado a grupos $[Ru(NH_3)_5]^{2+}$ como catalisador da reação de redução tetraeletrônica de O_2 , quando se introduz substituintes 2,6-dimetil no anel benzênico, tornando-o perpendicular ao anel porfirínico

A proximidade dos potenciais dos pares $\text{Co}^{\text{III/II}}/\text{P}$ e $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ impossibilitou a resolução das duas ondas nos voltamogramas cíclicos, mas o potencial redox do par $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ e do par $\text{Co}^{\text{III/II}}(\text{P})$ foi estimado espectroeletróquimicamente em acetonitrila, como sendo $E^0 = (0,160 \pm 0,005)$ e $(0,315 \pm 0,015)$ V, respectivamente.

O $\text{Co}(\text{TCP})$ é solúvel em solventes orgânicos como metanol e acetonitrila, mas forma filmes estáveis que resistem ao teste de aderência utilizando uma fita adesiva tipo "Scotch" e, praticamente, não são lixiviados mesmo após 100 varreduras sucessivas na faixa de $-0,40$ a $0,90$ V. Os voltamogramas cíclicos típicos de um eletrodo de carbono vítreo quimicamente modificado apresentaram uma onda reversível em $E_{1/2} = 0,22$ V e uma concentração superficial de $3,9 \times 10^{-10}$ mol cm^{-2} . Além disso, verificou-se uma inversão nos potenciais redox dos pares $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ e $\text{Co}^{\text{III/II}}(\text{P})$, em relação à eletroquímica em acetonitrila, tendo sido estimados em $0,21$ e $0,07$ V, respectivamente. Note-se que isso ocorre principalmente devido ao deslocamento catódico do potencial redox do par $\text{Co}^{\text{III/II}}(\text{P})$, atribuído à troca do ligante axial acetonitrila por água.

A atividade eletrocatalítica do eletrodo modificado com filme de $\text{Co}(\text{TCP})$ para a redução de O_2 foi estudada utilizando-se uma solução de KNO_3 $0,50$ mol L^{-1} , tampão acetato $0,05$ mol L^{-1} , $\text{pH}=4,7$, saturada com ar. Uma intensa onda catódica foi observada em torno de $0,2$ V quando o eletrodo modificado com $\text{Co}(\text{TCP})$ foi empregado. Em contraste, apenas um progressivo aumento da corrente catódica em potenciais inferiores a $0,0$ V foi verificado no caso de um eletrodo de carbono vítreo convencional. A onda eletrocatalítica é muito mais intensa que a onda associada ao par $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ e $\text{Co}^{\text{III/II}}(\text{P})$, sendo a corrente de pico proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura e consistente com um processo tetraeletrônico.

Os voltamogramas RDE, na faixa de 100 a 3000 rpm, apresentaram perfil sigmoidal, característico de processos eletroquímicos reversíveis, sugerindo que tanto o transporte de elétrons através do filme quanto a transferência de elétrons do filme para o O_2 são rápidos. As retas obtidas nos gráficos de Levich e Koutecky/Levich (até 4000 rpm) passam pela origem e confirmam essa asserção. Em outras palavras, a redução de O_2 ocorre à medida que ele alcança a interface filme/solução. O mecanismo tetraeletrônico foi confirmado por voltametria de anel disco rotatório, tendo sido detectado apenas uma quantidade insignificante de H_2O_2 . Em suma, os filmes de $\text{Co}(\text{TCP})$ apresentam uma extraordinária atividade eletrocatalítica para redução tetraeletrônica de O_2 a H_2O , inclusive superior ao da $[\text{Co}(\text{4-TPyP})\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\}]$ e espécies análogas imobilizadas em Nafion. A ativação da $\text{Co}(\text{P})$ nessa supermolécula parece ser decorrente de fatores eletrônicos induzidos pelos clusters periféricos, mas os efeitos de empacotamento e interação bimetálica não podem ser descartados.

Apesar dos inúmeros estudos realizados até o momento, ainda não existe uma explicação definitiva para os fatores que, de fato, levam à ativação das $\text{Co}(\text{P})$ como catalisadores para a redução do O_2 a H_2O . Por exemplo, foi mostrado em estudos recentes que simplesmente trocando-se o material do eletrodo, de carbono pirolítico para ouro⁹¹, pode-se provocar a mudança no mecanismo de tetraeletrônico para bielettrônico, mesmo no caso da cobalto porfirina cofacial de Collman e da $[\text{Co}(\text{4-TPyP})\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\}]$. Além disso, foi verificado que a presença de um íon $\text{Cu}(\text{II})$ nas proximidades da metaloporfirina não altera significativamente a atividade de compostos-modelo de citocromo-c oxidase⁹². Os resultados acima parecem sugerir que a ligação simultânea da molécula de O_2 a dois sítios metálicos não é um requisito imprescindível para a ativação das cobalto porfirinas. Assim, pode-se verificar que ainda serão necessários muitos estudos para se desvendar os segredos dessa importante reação.

Porfirinas cluster como modelos de citocromo P-450

Manganês e ferro porfirinas⁹³ têm sido largamente exploradas como modelos biomiméticos do citocromo P-450, pois são capazes de promover a reação de oxidação de substratos orgânicos por agentes oxidantes doadores de átomos de oxigênio. Porfirinas simples como $\text{Mn}(\text{TPP})$ também tem sido empregadas, mas são relativamente susceptíveis às reações de oxidação, sendo rapidamente decompostas no meio reacional. Assim, grupos receptores de elétrons, como os halogênios, foram introduzidos nos anéis pirrólicos e nos grupos fenílicos da $\text{Mn}(\text{TPP})$ e $\text{Fe}(\text{TPP})$, com o intuito de se aumentar a resistência à oxidação bem como a atividade catalítica. De fato, essas manganês porfirinas substituídas tendem a ser catalisadores mais eficientes e estáveis em reações de epoxidação e hidroxilação de substratos orgânicos.

Tendo em vista o exposto acima, torna-se evidente que uma supermolécula como o $\text{Mn}(\text{TCP})$ apresenta grande potencialidade⁷⁶ como modelo de citocromo P-450, pois o caráter receptor dos clusters de rutênio pode ser modulado simplesmente alterando-se o seu estado de oxidação. Assim, a oxidação dos complexos de rutênio periféricos, do estado (III,III,III) para o estado (III,III,IV), aumenta o caráter receptor de elétrons dos mesmos. Esse efeito torna-se ainda mais pronunciado caso o cluster seja oxidado ao estado (III,IV,IV). Nesse caso, espera-se uma diminuição acentuada da densidade eletrônica do anel porfirínico e conseqüentemente do íon metálico coordenado ao mesmo. Além disso, o potencial de oxidação do anel porfirínico deve-se deslocar para regiões mais positivas, tornando-o muito mais resistente a ataques de agentes oxidantes. De fato, os estudos de voltametria cíclica e espectroeletróquímica do $\text{Mn}(\text{TCP})$ não indicaram nenhuma evidência dessa reação até $+1,5$ V.

O estudo comparativo da $\text{Mn}(\text{TCP})$ e $\text{Mn}(\text{4-TPyP})$ para a reação de epoxidação do cicloocteno pelo iodossilbenzeno, em acetonitrila, não revelou nenhuma diferença significativa entre a atividade catalítica dos mesmos. Contudo, cicloexano foi oxidado seletiva e eficientemente a cicloexanol (45%) na presença de $\text{Mn}(\text{TCP})$, enquanto uma mistura (27% cicloexanol e 13% cicloexanona) foi obtida na presença de $\text{Mn}(\text{4-TPyP})$.

Supõe-se que o oxo complexo de alta valência, $\text{O}=\text{Mn}^{\text{V}}(\text{P})$, seja a espécie ativa responsável por essa reação catalítica. Porém, é muito difícil detectá-la, devido à sua elevada reatividade e, conseqüentemente, curto tempo de vida. Recentemente, contudo, Groves *et al.*⁹⁴ verificaram a formação da espécie $\text{O}=\text{Mn}^{\text{V}}(\text{T-4-MPyP})$ 30 ms após a mistura de $\text{Mn}(\text{T-4-MPyP})$ com ácido peroxicloerobenzóico, em meio aquoso. Essa espécie decai lentamente ($k=5,7 \text{ s}^{-1}$) levando à formação da espécie menos reativa $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{T-4-MPyP})$. Por isso, tentou-se detectar a espécie $\text{O}=\text{Mn}^{\text{V}}(\text{TCP})$ misturando-se $\text{Mn}(\text{TCP})$ e uma suspensão de iodossilbenzeno em dicloroetano, numa cela de fluxo, e registrando-se espectros uv-vis sucessivos na faixa de $0,4$ a 120 nm. Foi observado o rápido deslocamento da banda V de 473 para 427 nm, consistente com a formação de $\text{O}=\text{Mn}^{\text{V}}(\text{TCP})$. Por outro lado, na presença do substrato cicloexano⁷⁶, nenhuma alteração foi observada nos espectros sucessivos da mistura reacional contendo $\text{Mn}(\text{TCP})$. Porém, quando este catalisador supramolecular foi substituído por $\text{Mn}(\text{4-TPyP})$, nas mesmas condições experimentais, notou-se a formação de $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{4-TPyP})$. Esses resultados foram explicados considerando-se que $\text{Mn}(\text{TCP})$ é um catalisador muito mais eficiente, e que a espécie ativa de alta valência reage muito rapidamente com o substrato cicloexano, regenerando o complexo de partida. Por isso, o oxo complexo de alta valência não se acumula no meio, não podendo ser detectado na presença do substrato. Na ausência do mesmo, contudo, a espécie ativa deve decair rapidamente para a forma mais estável $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{TCP})$, não podendo ser detectado na escala de tempo utilizado nos experimentos. Além disso, o pe-

queno aumento de absorvância observado em torno de 850 nm foi explicado como sendo um indicativo de que o potencial do $O=Mn^V(P)$ é apenas um pouco maior que da espécie $Ru(III,III,IV)$. Logo, todos os clusters de rutênio periféricos devem estar pelo menos no estado (III,III,IV) , na espécie ativa $O=Mn^V(TCP)$, estabilizando o anel porfirínico e aumentando a reatividade daquele oxo complexo de alta valência.

Por outro lado, caso esse complexo seja utilizado como catalisador de uma reação de redução (vide tópico anterior sobre redução de O_2), os complexos de rutênio periféricos são reduzidos, deslocando o potencial de redução da porfirina para potenciais mais negativos. Em suma, o estado de oxidação dos complexos periféricos das porfirinas clusters ajusta-se espontaneamente às condições do meio, melhorando a atividade catalítica do sítio ativo. Além disso, os clusters periféricos podem atuar como cofatores armazenando quatro ou mais equivalentes de oxidação ou redução, facilitando a ocorrência de reações multieletrônicas. Tais características são específicas das porfirinas polinucleares, evidenciando as vantagens dos materiais inorgânicos supramoleculares como catalisadores redox multieletrônicos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de novas supermoléculas deverá ter prosseguimento em passo acelerado nos próximos anos, principalmente diante das expectativas criadas pelo surgimento da nanotecnologia molecular. Nesse sentido, o fato da nossa tecnologia estar baseada na óptica e na eletrônica impõe a necessidade de se criar interfaces que permitam ler, analisar e gerar sinais moleculares⁹. Somente por meio de interfaces adequadas, conectando os dispositivos atuais com o universo molecular, será possível explorar plenamente a linguagem das interações moleculares. Os avanços nessa área são fundamentais para a melhor compreensão dos sistemas biológicos e para o desenvolvimento de novos fármacos, materiais e sensores químicos.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio.

REFERÊNCIAS

- Lehn, J.-M.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 89.
- Lehn, J.-M.; *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH: New York, 1995.
- Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Collin, J.P.; Sauvage, J.P.; *Chem. Commun.* **1997**, 333.
- Ohtsuka, T.; Hikita, T.; Nango, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *438*, 105; Grosshenny, V.; Harriman, A.; Ziessel, R.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1100; Indelli, M.T.; Scandola, F.; Flamigni, L.; Collin, J.P.; Sauvage, J.P.; Sour, A.; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4247; Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Balzani, V.; Collin, J.P.; Sauvage, J.P.; Sour, A.; Constable, E.C.; Thompson, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7692; Wasielewski, M.R.; *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
- Collin, J.P.; Harriman, A.; Heitz, V.; Odobel, F.; Sauvage, J.P.; *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 63; Collin, J.P.; Harriman, A.; Heitz, V.; Odobel, F.; Sauvage, J.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5679.
- Harriman, A.; Odobel, F.; Sauvage, J.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9461.
- El-ghayoury, A.; Harriman, A.; Khatyr, A.; Ziessel, R.; *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1512.
- Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Balzani, V.; Collin, J.P.; Sauvage, J.P.; Sour, A.; *New J. Chem.* **1995**, *19*, 793.
- Bard, A.J.; *Integrated Chemical Systems. A Chemical Approach to Nanotechnology*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1994.
- Balzani, V.; Scandola, F.; *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood: Chichester, UK, 1991.
- Denti, G.; Campagna, S.; Sabatino, L.; Serroni, S.; Ciano, M.; Balzani, V.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4750.
- Balzani, V.; Scandola, F. Em *Photochemical and Photophysical Devices*; Reinholdt, D.N., ed.; Elsevier Science Inc.: New York, 1996, vol. 10, p. 687.
- Newcomb, T.M.; Godfrey, M.R.; Hoffman, B.M.; Ibers, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7078; Newcomb, T.P.; Godfrey, M.R.; Hoffman, B.M.; Ibers, J.A.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 223; Palmer, S.M.; Stanton, J.L.; Jaggi, N.K.; Hoffman, B.M.; Ibers, J.A.; Schwartz, L.H.; *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2040.
- Fischer, E.; *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985.
- Toma, H.E.; *Quim. Nova* **1991**, *14*, 189.
- Gust, D.; Moore, T.A.; Moore, A.L.; Macpherson, A.N.; Lopez, A.; Degraziano, J.M.; Gouni, I.; Bittersmann, E.; Seely, G.R.; Gao, F.; Nieman, R.A.; Ma, X.C.C.; Demanche, L.J.; Hung, S.C.; Luttrull, D.K.; Lee, S.J.; Kerrigan, P.K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11141.
- Gust, D.; Moore, T.A.; *Top. Curr. Chem.* **1991**, *159*, 103; Gust, D.; Moore, T.A.; Moore, A.L.; Gao, F.; Luttrull, D.; Degraziano, J.M.; Ma, X.C.C.; Makings, L.R.; Lee, S.J.; Trier, T.T.; Bittersmann, E.; Seely, G.R.; Woodward, S.; Bensasson, R.V.; Rougee, M.; Deschryver, F.C.; Vanderauweraer, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3638; Gust, D.; Moore, T.A.; Moore, A.L.; Devadoss, C.; Liddell, P.A.; Hermant, R.; Nieman, R.A.; Demanche, L.J.; Degraziano, J.M.; Gouni, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3590; Gust, D.; Moore, T.A.; Moore, A.L.; *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198; Gust, D.; Moore, T.A.; Moore, A.L.; Krascovsky, A.A.; Liddell, P.A.; Nicodem, D.; Degraziano, J.M.; Kerrigan, P.; Makings, L.R.; Pessiki, P.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5684; Lee, S.J.; Degraziano, J.M.; Macpherson, A.N.; Shin, E.J.; Kerrigan, P.K.; Seely, G.R.; Moore, A.L.; Moore, T.A.; Gust, D.; *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 321; Hung, S.C.; Lin, S.; Macpherson, A.N.; Degraziano, J.M.; Kerrigan, P.K.; Liddell, P.A.; Moore, A.L.; Moore, T.A.; Gust, D.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1994**, *77*, 207.
- Gust, D.; Moore, T.A.; Moore, A.L.; Lee, S.J.; Bittersmann, E.; Luttrull, D.K.; Rehms, A.A.; Degraziano, J.M.; Ma, X.C.; Gao, F.; Belford, R.E.; Trier, T.T.; *Science* **1990**, *248*, 199.
- SteinbergYfrach, G.; Liddell, P.A.; Hung, S.C.; Moore, A.L.; Gust, D.; Moore, T.A.; *Nature* **1997**, *385*, 239.
- Steinberg-Yfrach, G.; Rigaud, J.L.; Durantini, E.N.; Moore, A.L.; Gust, D.; Moore, T.A.; *Nature* **1998**, *392*, 479; Gust, D.; Moore, T.A.; Moore, A.L.; *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 2189.
- Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P.J.; *Chem. Revs.* **2000**, *100*, 853.
- Slone, R.V.; Benkstein, K.D.; Belanger, S.; Hupp, J.T.; Guzei, I.A.; Rheingold, A.L.; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 221.
- Drain, C.M.; Lehn, J.M.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313.
- Drain, C.M.; Nifiatis, F.; Vasenko, A.; Batteas, J.D.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2344.
- Toma, H.E.; Auburn, P.R.; Dodsworth, E.S.; Golovin, M.N.; Lever, A.B.P.; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4257; Toma, H.E.; Lever, A.B.P.; *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 176.
- Toma, H.E.; Matsumoto, F.M.; Cipriano, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *346*, 261; Toma, H.E.; Olive, M.A.L.; *Polyhedron* **1994**, *13*, 2647; Toma, H.E.; Alexiou, A.D.P.; *J. Chem. Res., Synop.* **1995**, 134; Toma, H.E.; Alexiou, A.D.P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, *6*, 267; Toma, H.E.; Alexiou, A.D.P.; Nikolaou, S.; Dovidauskas, S.; *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *37*, 322.
- Toma, H.E.; ChavezGil, T.E.; *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 197.
- Toma, H.E.; Araki, K.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 307.
- Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Chambron, J.-C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993.
- Knapp, R.; Schott, A.; Rehahn, M.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 478; Gourdon, A.; *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 2893.
- Hartshorn, C.M.; Daire, N.; Tondreau, V.; Loeb, B.; Meyer, T.J.; White, P.S.; *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3200; Arana, C.R.; Abruna, H.D.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 194; Tondreau, V.; Leiva, A.M.; Loeb, B.; Stultz, L.K.; Meyer, T.J.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 2035.
- Campagna, S.; Denti, G.; De Rosa, G.; Sabatino, L.; Ciano, M.; Balzani, V.; *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2565; Campagna, S.; Denti, G.; Serroni, S.; Ciano, M.; Balzani, V.; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3728; Campagna, S.; Denti, G.; Serroni, S.; Ciano, M.; Juris, A.; Balzani, V.; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2982; Denti, G.; Campagna, S.; Sabatino, L.; Serroni, S.; Ciano, M.; Balzani, V.; *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *176*, 175; Denti, G.; Campagna, S.; Serroni, S.; Ciano, M.; Balzani, V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944.
- Kalyanasundaram, K. Em *Polypyridyl Complexes of Ruthenium, Osmium and Iron*, Academic Press Inc.: New York, 1992, p. 105; Kalyanasundaram, K.; *Photochemistry of Polypyridines and Porphyrin Complexes*, Academic Press: London, 1992; Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Vonzelewsky, A.; *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
- Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Balzani, V.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Sour, A.; Constable, E.C.; Thompson, A.M.W.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7692.

35. Grosshenny, V.; Ziessel, R.; *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, C19; Benniston, A.C.; Grosshenny, V.; Harriman, A.; Ziessel, R.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 1884; Romero, F.M.; Ziessel, R.; *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9203; Grosshenny, V.; Ziessel, R.; *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 8075; Hissler, M.; Ziessel, R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 893; Tzalis, D.; Tor, Y.; *Chem. Commun.* **1996**, 1043; Harriman, A.; Ziessel, R.; *Chem. Commun.* **1996**, 1707.
36. Constable, E.C.; *Chem. Commun.* **1997**, 1073.
37. Wittemann, M.; Kelch, S.; Blaul, J.; Hickl, P.; Guillaume, B.; Brodowski, G.; Horvath, A.; Ballauff, M.; Rehahn, M.; *Macromol. Symp.* **1999**, *142*, 43; Patoux, C.; Launay, J.P.; Beley, M.; Chodorowski-Kimmes, S.; Collin, J.P.; James, S.; Sauvage, J.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3717; Hammarstrom, L.; Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Indelli, M.T.; Armaroli, N.; Calogero, G.; Guardigli, M.; Sour, A.; Collin, J.P.; Sauvage, J.P.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9061; Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Guardigli, M.; Sauvage, J.P.; Collin, J.; Sour, A.; *Chem. Commun.* **1996**, 1329.
38. Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Guardigli, M.; Juris, A.; Beley, M.; Chodorowski-Kimmes, S.; Collin, J.P.; Sauvage, J.P.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 136.
39. Schlicke, B.; Belser, P.; De Cola, L.; Sabbioni, E.; Balzani, V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4207.
40. Byrn, M.P.; Curtis, C.J.; Hsiou, Y.; Khan, S.I.; Sawin, P.A.; Tendick, S.K.; Terzis, A.; Strouse, C.E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9480.
41. Soldatov, D.V.; Ripmeester, J.A.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1827; Krupitsky, H.; Stein, Z.; Goldberg, I.; *J. Inclusion Phenom.* **1994**, *20*, 211; Goldberg, I.; Krupitsky, H.; Stein, Z.; Hsiou, Y.; Strouse, C.E.; *Supramol. Chem.* **1994**, *4*, 203; Byrn, M.P.; Curtis, C.J.; Goldberg, I.; Hsiou, Y.; Khan, S.I.; Sawin, P.A.; Tendick, S.K.; Strouse, C.E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6549; Byrn, M.P.; Strouse, C.E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2501.
42. Dastidar, P.; Krupitsky, H.; Stein, Z.; Goldberg, I.; *J. Inclusion Phenom.* **1996**, *24*, 241.
43. Byrn, M.P.; Curtis, C.J.; Goldberg, I.; Huang, T.; Hsiou, Y.; Khan, S.I.; Sawin, P.A.; Tendick, S.K.; Terzis, A.; Strouse, C.E.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.* **1992**, *211*, 135.
44. Kumar, R.K.; Goldberg, I.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3027; Kumar, R.K.; Balasubramanian, S.; Goldberg, I.; *Chem. Commun.* **1998**, 1435.
45. Fleischer, E.B.; Shachter, A.M.; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3763.
46. Mizutani, T.; Murakami, T.; Matsumi, N.; Kurahashi, T.; Ogoshi, H.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1257; Ogoshi, H.; Kuroda, Y.; Mizutani, T.; Hayashi, T.; *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1411; Mizutani, T.; Kurahashi, T.; Murakami, T.; Matsumi, N.; Ogoshi, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8991.
47. Anderson, H.L.; Bashall, A.; Henrick, K.; McPartlin, M.; Sanders, J.K.M.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 429; Anderson, S.; Anderson, H.L.; Sanders, J.K.M.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 907; Anderson, H.L.; Sanders, J.K.M.; *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1995**, 2223; Anderson, H.L.; Anderson, S.; Sanders, J.K.M.; *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1995**, 2231; Anderson, S.; Anderson, H.L.; Sanders, J.K.M.; *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1995**, 2247; Anderson, S.; Anderson, H.L.; Sanders, J.K.M.; *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1995**, 2255; Mackay, L.G.; Anderson, H.L.; Sanders, J.K.M.; *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1995**, 2269; Anderson, H.L.; Walter, C.J.; Vidalferran, A.; Hay, R.A.; Lowden, P.A.; Sanders, J.K.M.; *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1995**, 2275.
48. Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645; Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K.; *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5589; Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K.; *Chem. Lett.* **1991**, 1031; Fujita, M.; Nagao, S.; Iida, M.; Ogata, K.; Ogura, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1574; Fujita, M.; Yazaki, J.; Kuramochi, T.; Ogura, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1837; Fujita, M.; Sasaki, O.; Mitsuhashi, T.; Fujita, T.; Yazaki, J.; Yamaguchi, K.; Ogura, K.; *Chem. Commun.* **1996**, 1535; Fujita, M.; Aoyagi, M.; Ogura, K.; *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *246*, 53.
49. Fujita, M.; Ogura, K.; *J. Synth. Org. Chem. Japan* **1994**, *52*, 839.
50. Fujita, M.; Ibukuro, F.; Hagiwara, H.; Ogura, K.; *Nature* **1994**, *367*, 720; Fujita, M.; *J. Synth. Org. Chem. Japan* **1995**, *53*, 432; Fujita, M.; Ibukuro, F.; Yamaguchi, K.; Ogura, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4175; Fujita, M.; *J. Synth. Org. Chem. Japan* **1996**, *54*, 953; Fujita, M.; Ogura, G.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1471; Fujita, M.; Ogura, K.; *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 249; Fujita, M.; Ibukuro, F.; Seki, H.; Kamo, O.; Imanari, M.; Ogura, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 899; Fujita, M.; Aoyagi, M.; Ibukuro, F.; Ogura, K.; Yamaguchi, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 611; Ibukuro, F.; Fujita, M.; Yamaguchi, K.; Sauvage, J.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11014.
51. Fujita, M.; Fujita, N.; Ogura, K.; Yamaguchi, K.; *Nature* **1999**, *400*, 52.
52. Fujita, M.; Kwon, Y.J.; Miyazawa, M.; Ogura, K.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1977; Fujita, M.; Sasaki, O.; Watanabe, K.Y.; Ogura, K.; Yamaguchi, K.; *New J. Chem.* **1998**, *22*, 189; Fujita, M.; Aoyagi, M.; Ogura, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1799.
53. Kusukawa, T.; Fujita, M.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3142; Takeda, N.; Umemoto, K.; Yamaguchi, K.; Fujita, M.; *Nature* **1999**, *398*, 794.
54. Nierengarten, J.F.; Dietrich-Buchecker, C.O.; Sauvage, J.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 375; Amabilino, D.B.; Dietrich-Buchecker, C.O.; Livoreil, A.; Perez-Garcia, L.; Sauvage, J.P.; Stoddart, J.F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3905; Nierengarten, J.F.; Dietrich-Buchecker, C.O.; Sauvage, J.P.; *New J. Chem.* **1996**, *20*, 685; Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P.; Weidmann, J.-L.; Armaroli, N.; Flamigni, L.; Ceroni, P.; Balzani, V.; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5329.
55. Stang, P.J.; Olenyuk, B.; *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502.
56. Manna, J.; Kuehl, C.J.; Whiteford, J.A.; Stang, P.J.; Muddiman, D.C.; Hofstadler, S.A.; Smith, R.D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11611; Stang, P.J.; *Chem. -- Eur. J.* **1998**, *4*, 19; Olenyuk, B.; Fechtenkötter, A.; Stang, P.J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1707; Olenyuk, B.; Whiteford, J.A.; Fechtenkötter, A.; Stang, P.J.; *Nature* **1999**, *398*, 796; Olenyuk, B.; Levin, M.D.; Whiteford, J.A.; Shield, J.E.; Stang, P.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10434.
57. Fan, J.; Whiteford, J.A.; Olenyuk, B.; Levin, M.D.; Stang, P.J.; Fleischer, E.B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2741.
58. Slone, R.V.; Hupp, J.T.; Stern, C.L.; Albrecht-Schmitt, T.E.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4096; Belanger, S.; Hupp, J.T.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2222.
59. Iengo, E.; Milani, B.; Zangrando, E.; Geremia, S.; Alessio, E.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1096.
60. Belanger, S.; Keefe, M.H.; Welch, J.L.; Hupp, J.T.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *192*, 29; Slone, R.V.; Hupp, J.T.; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5422.
61. Sharma, C.V.K.; Broker, G.A.; Huddleston, J.G.; Baldwin, J.W.; Metzger, R.M.; Rogers, R.D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1137; Sharma, C.V.K.; Broker, G.A.; Rogers, R.D.; *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 253.
62. Sauvage, J.P.; Collin, J.P.; Chambron, J.C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Decola, L.; Flamigni, L.; *Chem. Revs.* **1994**, *94*, 993.
63. Flamigni, L.; Armaroli, N.; Barigelletti, F.; Balzani, V.; Collin, J.P.; Dalbavie, J.O.; Heitz, V.; Sauvage, J.P.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5936; Flamigni, L.; Barigelletti, F.; Armaroli, N.; Ventura, B.; Collin, J.P.; Sauvage, J.P.; Williams, J.A.G.; *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 661; Flamigni, L.; Barigelletti, F.; Armaroli, N.; Collin, J.P.; Sauvage, J.P.; Williams, J.A.G.; *Chem. -- Eur. J.* **1998**, *4*, 1744.
64. Araki, K.; Toma, H.E.; *J. Chem. Res. (M)* **1994**, 1501; Araki, K.; Toma, H.E.; *J. Chem. Res., Synop.* **1994**, 290.
65. Araki, K.; Toma, H.E.; *J. Coord. Chem.* **1993**, *30*, 9.
66. Araki, K.; Toma, H.E.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1994**, *83*, 245.
67. Araki, K.; Angnes, L.; Azevedo, C.M.N.; Toma, H.E.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *397*, 205; Araki, K.; Angnes, L.; Toma, H.E.; *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 554.
68. Angnes, L.; Azevedo, C.M.N.; Araki, K.; Toma, H.E.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *329*, 91.
69. Azevedo, C.M.N.; Araki, K.; Angnes, L.; Toma, H.E.; *Electroanalysis* **1998**, *10*, 467.
70. Azevedo, C.M.N.; Araki, K.; Toma, H.E.; Angnes, L.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *387*, 175.
71. Araki, K.; Wagner, M.J.; Wrighton, M.S.; *Langmuir* **1996**, *12*, 5393.
72. Araki, K.; Araujo, A.L.; Toyama, M.M.; Franco, M.; Azevedo, C.M.N.; Angnes, L.; Toma, H.E.; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1998**, *2*, 467.
73. Araki, K.; Toma, H.E.; *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 1577.
74. Toma, H.E.; Araki, K.; Silva, E.O.; *Monatsh. Chem.* **1998**, *129*, 975.
75. Dovidauskas, S.; Araki, K.; Toma, H.E.; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 727.
76. Dovidauskas, S.; Toma, H.E.; Araki, K.; Sacco, H.C.; Iamamoto, Y.; *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *305*, 206.
77. Araki, K.; Dovidauskas, S.; Winnischofer, H.; Alexiou, A.D.P.; Toma, H.E.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *498*, 152.
78. Alexiou, A.D.P.; Dovidauskas, S.; Toma, H.E.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 785.
79. Toma, H.E.; Araki, K.; Alexiou, A.D.P.; Nikolaou, S.; Dovidauskas, S.; *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 187.
80. Baumann, J.A.; Salmon, D.J.; Wilson, S.T.; Meyer, T.J.; Hatfield, W.E.; *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3342; Alexiou, A.D.P.; Toma, H.E.; *J. Chem. Research (S)* **1993**, 464; Toma, H.E.; Cunha, C.J.; Cipriano, C.; *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *154*, 63; Toma, H.E.; Cipriano, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *263*, 313; Toma, H.E.; Cunha, C.J.; *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1632.
81. Rose, N.J.; Drago, R.S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6138.
82. Vogel, G.C.; Beckmann, B.A.; *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 483; McDermott, G.A.; Walker, F.A.; *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *91*, 95; Bhyrappa, P.; Krishnan, V.; Nethaji, M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1901.
83. Collman, J.P.; Marrocco, M.; Denisevich, P.; Koval, C.; Anson, F.C.; *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101*, 117; Collman, J.P.; Anson, F.C.; Barnes, C.E.; Bencosme, C.S.; Geiger, T.; Evitt, E.R.; Kreh, R.P.; Meier, K.;

- Pettman, R.B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2694; Collman, J.P.; Bencosme, C.S.; Durand, R.R.; Kreh, R.P.; Anson, F.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2699; Durand, R.R.; Anson, F.C.; *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *134*, 273.
84. Collman, J.P.; Wagenknecht, P.S.; Hutchison, J.E.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 1537.
85. Araki, K.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1989.
86. Toma, H.E.; Araki, K.; *Proc. VI Braz. Symp. Electrochem. Electroanal.* **1988**, 183.
87. Toma, H.E.; Araki, K.; *Proc. VII Simp. Bras. Eletroquím. Eletroanal.* **1990**, 197; Toma, H.E.; Araki, K.; *J. Chem. Res., Synop.* **1990**, 82; Araki, K.; Toma, H.E.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *297*, 301; Araki, K.; Toma, H.E.; *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *179*, 293; Araki, K.; Santos, P.S.; Toma, H.E.; *Spectrosc. Lett.* **1993**, *26*, 1417.
88. Shi, C.; Anson, F.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9564.
89. Steiger, B.; Shi, C.; Anson, F.C.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2107.
90. Steiger, B.; Anson, F.C.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5767; Steiger, B.; Anson, F.C.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3355; Steiger, B.; Anson, F.C.; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4138.
91. Hutchison, J.E.; Postlethwaite, T.A.; Chen, C.H.; Hathcock, K.W.; Ingram, R.S.; Ou, W.; Linton, R.W.; Murray, R.W.; Tyvoll, D.A.; Chng, L.L.; Collman, J.P.; *Langmuir* **1997**, *13*, 2143; Collman, J.P.; Ennis, M.S.; Offord, D.A.; Chng, L.L.; Griffin, J.H.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1751.
92. Collman, J.P.; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5145; Collman, J.P.; Schwenninger, R.; Rapta, M.; Broring, M.; Fu, L.; *Chem. Commun.* **1999**, 137; Collman, J.P.; Rapta, M.; Broring, M.; Raptova, L.; Schwenninger, R.; Boitrel, B.; Fu, L.; L'Her, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1387; Collman, J.P.; Broring, M.; Fu, L.; Rapta, M.; Schwenninger, R.; *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1999**, *217*, 553.
93. Gunter, M.J.; Turner, P.; *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 115; Meunier, B.; *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411; Iamamoto, Y.; Assis, M.D.; Ciuffi, K.J.; Prado, C.M.C.; Prellwitz, B.Z.; Moraes, M.; Nascimento, O.R.; Sacco, H.C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 365; Iamamoto, Y.; Idemori, Y.M.; Nakagaki, S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *99*, 187; Groves, J.T.; Lee, J.B.; Marla, S.S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6269; Groves, J.T.; Crowley, S.J.; Shalyaev, K.V.; *Chirality* **1998**, *10*, 106.
94. Jin, N.; Groves, J.T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2923.