

Estudo eletrocatalítico de filmes supramoleculares de porfirina tetracoordenada à clusters dinucleares de ródio ($\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$).

Rebeca Yatsuzuka (PG)*, Luis F. O. Furtado (PG), Ildemar Mayer (PQ), Koiti Araki (PQ), Henrique Toma (PQ)

Departamento de Química Fundamental – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, C.P. 26077, CEP 05513-970, São Paulo. *e-mail: rebeca@iq.usp.br

Palavras Chave: Cluster dinuclear de ródio, Filmes supramoleculares, Eletrocatalise

Introdução

A necessidade de catalisadores mais eficientes e seletivos para a oxidação de substratos orgânicos vem aumentando cada vez mais. Uma boa estratégia de se obter novos catalisadores baseia-se em mimetizar sistemas enzimáticos de seres vivos. As porfirinas e seus derivados estão presentes em todos os organismos superiores, onde desempenham diversas funções. Podem ser sítios ativos de unidades transportadoras de oxigênio, por exemplo na hemoglobina e mioglobina. Atuam também na catalase e peroxidases, catalisando a decomposição do peróxido de hidrogênio gerado no organismo, entre outras diversas funções.

Complexos macrocíclicos, como as porfirinas, têm sido intensamente estudados como eletrocatalisadores para redução de O_2 , devido às grandes semelhanças que esse tipo de molécula apresenta com clorofilas e sítios ativos enzimáticos.

Complexos de ródio¹ são amplamente usados como catalisadores em processos industriais. Possuem atividades anticancerígenas por apresentarem interações com moléculas de DNA², interferindo no seu processo de replicação.

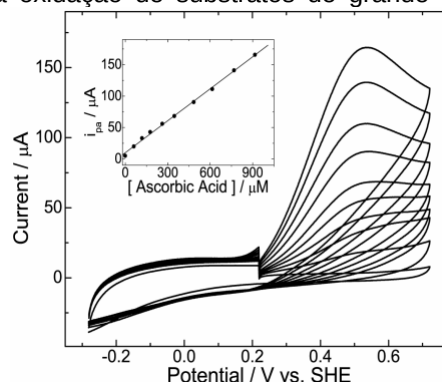
Desta forma, uma outra estratégia de mimetizar sistemas catalíticos consiste em imobilizar o material catalítico na superfície de um eletrodo, que aumenta sua seletividade e facilita sua recuperação no final da reação.

Resultados e Discussão

Filmes supramoleculares híbridos a partir de porfirina tetracoordenada a clusters dinucleares de ródio (3TPyP-Rh) e nanopartículas de ouro foram montados camada por camada sobre eletrodos de óxido de estanho dopados com fluoreto (FTO) previamente modificados com ácido isonicotínico usando-se o método de "dip-coating". Um outro tipo de filme foi obtido a partir da deposição de uma monocamada de porfirina 3TPyP-Rh e depois outra de um ligante ponte, neste caso, a 4,4'-bipiridina, obtendo-se uma bicamada molecularmente organizada. Os estudos foram realizados com filmes contendo 10 bicamadas.

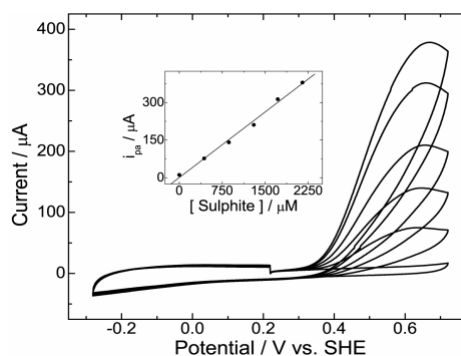
Para o primeiro filme, observou-se que as absorvâncias da banda Soret da porfirina e da banda

de plasmon superficial da nanopartícula aumentam linearmente em função do aumento das bicamadas no filme. Estes filmes são eletrocataliticamente ativos para a oxidação de substratos de grande interesse



comercial, como sulfito e ácido ascórbico (AA), conforme mostrado abaixo.

Figura 1: Voltamogramas cíclicos mostrando atividade eletrocatalítica do filme híbrido para ácido



ascórbico.

Figura 2: Voltamogramas cíclicos mostrando atividade eletrocatalítica do filme híbrido para sulfito.

Conclusões

Através da obtenção de filmes nanoestruturados com diferentes elementos estruturais foi possível avaliar a resposta eletrocatalítica de espécies supramoleculares de ródio imobilizadas em eletrodos modificados. Ambos os filmes estudados apresentam respostas eletrocatalíticas de oxidação para sulfito e AA em tampão fosfato de pH 6,8.

Agradecimentos

CNPq & Fapesp

¹Johnson, S. A.; Hunt, H. R. ; Neumann, H. M. , *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 960

² Fu, P. K.-L.; Bradley, P. M.; Turro, C., *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2476.