

Eletrocatalise Simultânea de Sulfito e Ácido Ascórbico em Filmes Supramoleculares de Cobalto Porfirazinas.

Marcio Yuji Matsumoto (PG)*, Ildemar Mayer (PQ), Henrique Eisi Toma (PQ), Koiti Araki (PQ)

myuji@iq.usp.br

Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia, Instituto de Química – USP/SP.

Palavras Chave: Química Supramolecular, Porfirazinas, Eletrocatalise.

Introdução

Metaloporfirinas e porfirazinas exibem um rico comportamento eletroquímico, o qual pode ser intensificado por associação de complexos de metais de transição, tais como rutênio polipiridinas, fornecendo assim novos e interessantes efeitos supramoleculares.¹ De fato, os complexos podem agir como modificadores eletrônicos e como cofatores, combinando suas propriedades eletrônicas e catalíticas, com aquelas dos centros porfirínicos e porfirazínicos, analogamente aos processos biológicos no citocromo P-450.² Assim, no presente trabalho mostramos um estudo eletroquímico e eletrocatalítico de oxidação simultânea para substratos antioxidantes de interesse comercial, como ácido ascórbico (AA) e sulfito, realizado por filmes supramoleculares montados, camada por camada, de cobalto porfirazinas tetrarrutenadas com complexos $[Ru(bpy)_2Cl]^+$, como mostrado na Fig. 1.

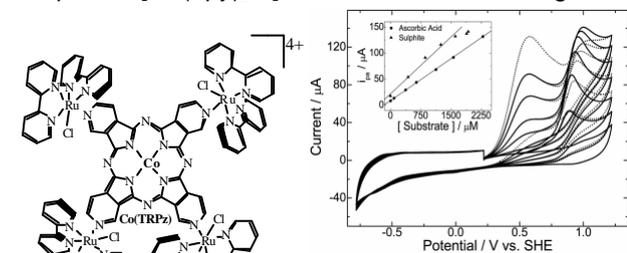


Figura 1. Estrutura da cobalto porfirazina tetrarrutenada e eletrocatalise oxidativa simultânea de ácido ascórbico (0,55 V) e sulfito (0,95 V).

Resultados e Discussão

A cobalto porfirazina foi obtida de acordo com o procedimento descrito na literatura.² Os filmes supramoleculares em eletrodos de carbono vítreo (ECV) foram montados eletrostaticamente camada por camada entre as porfirazinas tetra-catiônicas e ftalocianinas tetra-aniónicas. Os experimentos foram realizados em meio aquoso tamponado de pH 6,8.

Os filmes supramoleculares $[Co(TRPz)/CuTSPc]$ formados sobre ECV são estáveis e homogêneos e apresentam um par redox reversível em $E_{1/2} = 0,98$ V, atribuído ao processo de oxidação dos íons $Ru(II)$, cuja corrente de pico varia linearmente em função da velocidade de varredura, sugerindo que o filme está

fortemente adsorvido e que responde rapidamente ao potencial aplicado.

A atividade desses filmes foi avaliada frente a substratos de interesse como ácido ascórbico, sulfito e nitrito. Ao se adicionar alíquotas de ácido ascórbico, observa-se um aumento de corrente a partir de 0,20 V atingindo o máximo em 0,55 V. No caso de adições de sulfito, o aumento se dá a partir de 0,75 V e o máximo de corrente de pico em ~1,0 V, enquanto que para o nitrito o mesmo ocorre em 0,90 e 1,15 V, respectivamente. Em todos os casos, a corrente de pico é linearmente dependente da concentração dos substratos estudados. Em função dos resultados encontrados, percebe-se que existe um deslocamento dos potenciais de pico. Em virtude disso, realizamos experimentos com vários analitos simultaneamente, como por exemplo sulfito e AA (Fig. 1). Observa-se que existem dois máximos, o primeiro em 0,57 V e o segundo em 0,99 V, sendo respectivamente atribuídos aos processos eletrocatalíticos do AA e sulfito. Também se observa que as intensidades de corrente de pico variam linearmente em função da concentração (em detalhe na Fig. 1). Além disso, a corrente gerada pela oxidação do sulfito não interfere naquela do AA, demonstrando que esses filmes supramoleculares formam excelentes interfaces para análise simultânea de espécies antioxidantes.

Conclusões

Novos filmes supramoleculares de cobalto porfirazinas tetrarrutenadas foram elaborados e suas propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas avaliadas. Foi observado que esses filmes são estáveis e homogêneos, atuando como mediadores redox para processos de transferência eletrônica, servindo como excelentes interfaces para detecções simultâneas de analitos como AA e sulfito em alimentos e bebidas.

Agradecimentos

CNPq & FAPESP.

¹ Toma, H. E. e Araki, K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *5*, 621.

² Nunes, G. S.; Mayer, I.; Toma, H. E.; Araki, K. *J. Catal.* **2005**, *236*, 55.

³ Toyama, M. M.; Franco, M.; Catalani, L. H.; Araki, K.; Toma, H.
E. J. Photochem. Photobiol. A. **1998**, *118*, 11.