

## ESPECTROSCOPIA E ELETROQUÍMICA DE UM COMPLEXO MACROCÍCLICO DE FERRO HEPTACOORDENADO, COM LIGANTE AXIAL 2-AMINO METIL PIRIDINA

Tereza Cristina R. de Souza e Eduardo Stadler\*

Departamento de Química - UFSC - Cx. P. 476 - 88040-970 - Florianópolis - SC

Valderes Drago

Departamento de Física - UFSC - 88040-970 - Florianópolis - SC

Noel M. Levy

Departamento Físico Químico - (LAC) COPEL - 80011-970 - Curitiba - PR

Recebido em 30/9/93; aceito em 30/11/94

Synthetic macrocyclic complexes are used in mechanistic studies, with the purpose of understanding the structure and reactivity of heme biomolecules. In this work, we are studying the process of chemical and electrochemical equilibrium of a synthetic macrocyclic complex, for the change of the axial ligand by 2-amino methyl pyridine ligand. The heptacoordinate complex is characterized by electrochemical, electronic and Mössbauer spectroscopy.

**Keywords:** synthetic macrocyclic complexes; electronic and Mössbauer spectroscopy, cyclic voltammetry.

### INTRODUÇÃO

Complexos macrocíclicos sintéticos, que possuem quatro átomos de nitrogênio doadores de elétrons, são particularmente interessantes como modelos de complexos macrocíclicos biológicos. Estes complexos macrocíclicos são capazes de simular diversos aspectos da estrutura e reatividade do grupo heme<sup>1,2,3,4,5</sup>. Por possuírem estruturas mais simples do que os complexos macrocíclicos biológicos estes complexos podem proporcionar informações extremamente valiosas sobre a estrutura eletrônica e a reatividade do íon metálico. Mediante observações diretas das transições eletrônicas, dos potenciais redox, e das separações de picos no espectro Mössbauer, pode-se perceber e diferenciar os efeitos que se originam da estrutura eletrônica do íon metálico e os efeitos decorrentes do microambiente associado à esfera de coordenação do complexo, permitindo estudos de parametrizações dos efeitos dos ligantes axiais e equatoriais<sup>3,5</sup> nos complexos. Este trabalho foi desenvolvido a partir do complexo  $[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , onde (TIM = 2, 3, 9, 10 - tetrametil - 1, 4, 8, 11 - tetraazacicloctetradeca - 1, 3, 8, 10 - tetraeno), Figura 1, obtido "in situ", sob condições de atmosfera inerte, pela dissolução do complexo  $[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$  em água. Sobre o complexo diaquo foi feita a adição do ligante bidentado 2-amino metil piridina, permitindo desta forma fazer-se o estudo de reatividade, especiação e caracterização de um complexo ferro-macrocíclico heptacoordenado.

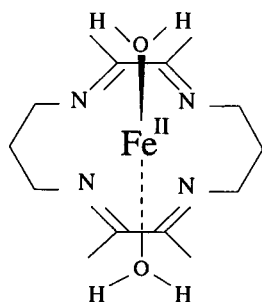


Figura 1. Estrutura do complexo  $[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  usado neste trabalho.

### PARTE EXPERIMENTAL

O complexo  $[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ , utilizado como complexo precursor foi obtido pelo método de Rose e colaboradores<sup>6</sup> através da reação de condensação do 1,3-diaminopropano com a 2,3 -butanodiona, e dirigida estericamente através de efeito template de coordenação, pelo íon  $\text{Fe}^{2+}$ . Os resultados microanalíticos obtidos neste trabalho para o complexo  $[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$  foram: Calculado: C, 31,97%; H, 4,47%; N, 12,43%. Encontrado: C, 31,33%; H, 4,38%; N, 12,43%.

O íon complexo  $[\text{Fe}(\text{TIM})\text{AmPy}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , onde AmPy é o ligante 2-amino metil piridina (Aldrich), foi obtido "in situ", a partir da adição de excesso do ligante 2-amino metil piridina a uma solução deaerada do complexo  $[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , o qual originou uma solução de cor violeta.

As medidas espectrofotométricas foram realizadas num espectrofotômetro Hewlett-Packard modelo 8450 A diode-array, com uma cela de 1 cm de caminho ótico. Os estudos eletroquímicos foram realizados num voltâmetro cíclico da Bionalytical System Inc., mod. CV-27, acoplado a uma plotadora X-Y da Houston Instruments, mod. Omnigraph 100. Utilizou-se um sistema de três eletrodos, sendo o de trabalho de carbono vítreo, referência Ag/AgCl-solução saturada de KCl e o auxiliar de Platina. As medidas de pH nas titulações eletroquímicas foram obtidas com um pH-metro da Micronal, mod. B. 375, e com um eletrodo de 5 mm de diâmetro.

As medidas espectroscópicas foram obtidas em atmosfera inerte por titulação espectrofotométrica, através da adição sucessiva da solução padrão de 2-amino metil piridina (0,1M), em uma cubeta de quartzo, contendo uma solução do complexo  $[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , de volume e concentrações conhecidos até uma proporção equimolar (1:1). Espectros foram registrados após cada adição da solução de 2-amino-metil-piridina, sendo que o último espectro foi obtido com um excesso de ligante.

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram obtidas de amostras sólidas do complexo com ligantes axiais piridina, e de amostras em pastas preparadas com excesso de ligante 2 - amino metil piridina, em atmosfera inerte, com um equipamento operando a aceleração constante, usando uma fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de (Rh), com intensidade inicial 25 mCi e 0,28 mm/s de largura de linha, quando medido com um

absorvedor de nitroprussiato de sódio, como padrão. Todas as medidas referentes aos deslocamentos isoméricos são relativos ao  $\alpha$ -ferro à temperatura ambiente.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos à temperatura de 25°C, sob atmosfera inerte. Os potenciais medidos foram referenciados ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH), adicionando-se 0,204 V aos potenciais obtidos contra Ag/AgCl. Todo o trabalho foi realizado em meio aquoso, com força iônica 0,1M de NaNO<sub>3</sub>. Os parâmetros eletroquímicos para o complexo [Fe(TIM)AmPy(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> foram determinados, adicionando-se quantidades sucessivas de HClO<sub>4</sub> 1M, a uma solução 1,0x10<sup>-3</sup> M do complexo. O volume de ácido adicionado foi controlado usando-se uma microbureta. Após cada adição de ácido fazia-se o registro do voltamograma e a leitura do pH da solução.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento da troca do ligante aquo no complexo [Fe(TIM)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, pelo ligante 2-amino metil piridina, foi determinado através de titulações espectroscópicas e eletroquímicas.

O espectro do complexo aquo [Fe(TIM)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> é mostrado na Figura 2.

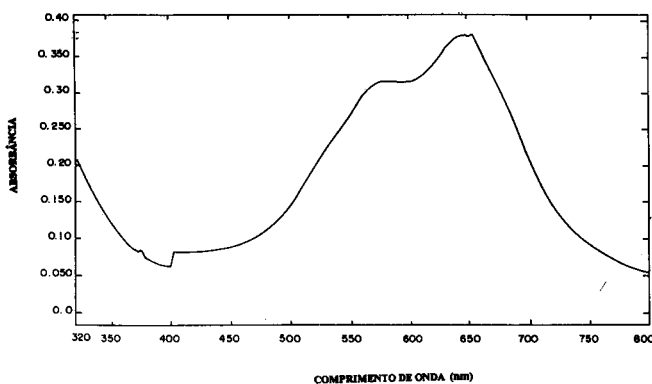
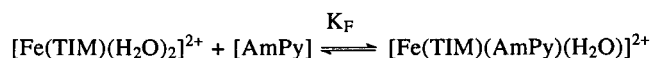


Figura 2. Espectro eletrônico do complexo [Fe(TIM)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, obtido "in situ" em meio aquoso.

A absorção a 646 nm ( $\epsilon = 4,30 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) é atribuída a uma transição de transferência de carga metal-ligante (Fe<sup>II</sup> →  $\alpha$ -diimína)<sup>7</sup>. O ombro a 585 nm é característico de complexos  $\alpha$ -diimínicos<sup>7,8</sup>. A titulação espectrofotométrica do complexo [Fe(TIM)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> foi realizada com solução titulante do ligante 2-amino metil piridina (0,1 M). Os espectros foram registrados após cada adição de ligante mostrando as variações espectrais observadas durante o processo de substituição da H<sub>2</sub>O pelo ligante 2-amino metil piridina até uma proporção equimolar confirmada pelo ponto isobéstico (Figura 3), (obs: usou-se excesso do ligante na última adição não alterando o espectro final do produto). Observou-se mudança na coloração da solução durante a titulação, partindo-se de uma solução de um azul intenso, característico do complexo [Fe(TIM)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, chegando-se a uma solução de coloração violeta.

A diminuição da intensidade da banda MLCT em 646 nm e o aparecimento da banda MLCT à 580 nm ( $\epsilon = 1,44 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e outra a 500 nm ( $\epsilon = 5,17 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) com ponto isobéstico a 620 nm, sugere o seguinte equilíbrio:



A banda a 365 nm ( $\epsilon = 4,27 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) é atribuída à transição de transferência de carga do metal para a piridina do 2-amino metil piridina. O aparecimento das bandas a 580 nm e 500 nm, sugere uma possível mudança de geometria com um desdobramento dos níveis de energia<sup>9,4</sup>.

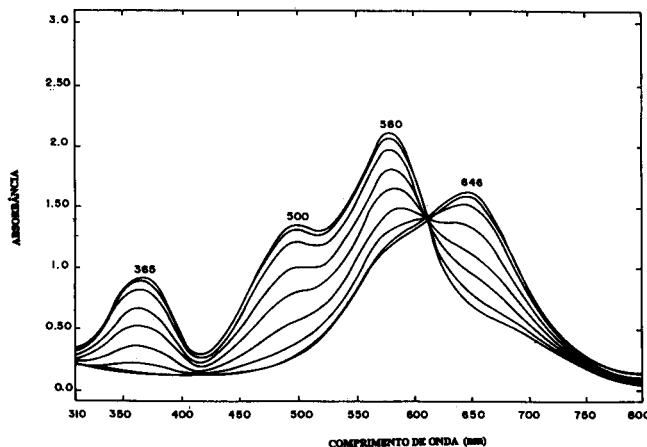


Figura 3. Titulação espectrofotométrica do complexo [Fe(TIM)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, com 2-amino metil piridina, em 0,1M de NaNO<sub>3</sub> a 25°C.

A constante de formação (K<sub>f</sub>), para o complexo [Fe(TIM)AmPy(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, foi determinada levando-se em consideração a banda de transferência de carga Fe<sup>II</sup> → Py do 2-amino metil piridina ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) pois sua formação não demonstra sofrer interferências relacionadas com mudanças de geometria.

Portanto para o equilíbrio acima K<sub>f</sub> é dado por:

$$K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}}{[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot [\text{AmPy}]} \quad (1)$$

A concentração total de Ferro na solução é:

$$[\text{Fe}_T] = [\text{Fe}(\text{TIM})(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + [\text{Fe}(\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \quad (2)$$

De (1) e (2) obtêm-se:

$$[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+} = \frac{[\text{Fe}_T]}{1 + \frac{1}{K_f [\text{AmPy}]}} \quad (3)$$

A absorvidade molar total do sistema é:

$$A_T = \epsilon_2 [\text{Fe}(\text{TIM})(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + \epsilon_1 [\text{Fe}(\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \quad (4)$$

onde: A<sub>T</sub> = absorvância no tempo t,  $\epsilon$  = absorvidade molar das espécies.

Considerando-se o termo  $\epsilon_1$  [Fe(TIM)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> igual a zero nesta região, temos:

$$A_T = \epsilon_2 [\text{Fe}(\text{TIM})(\text{AmPy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \quad (5)$$

A partir das expressões (3) e (5), pode-se chegar a seguinte equação:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_i} = 1 + \frac{1}{K_f [\text{AmPy}]} \quad (6)$$

Da equação (6), obtêm-se o gráfico da Figura 4, do qual determinamos um valor de K<sub>f</sub> de 5,27 x 10<sup>3</sup> M, valor este superior aos obtidos para ligantes monodentados em complexos macrocíclicos semelhantes<sup>10</sup> e comparável aos observados para os ligantes bidentados: 2,3 x 10<sup>3</sup> M e 5,7 x 10<sup>4</sup> M para os ligantes 2-piridinaldoxima e 2-2'-bipiridina respectivamente<sup>11</sup>, obtidos para o complexo [Fe(C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>12</sup>.

A constante de dissociação do complexo foi obtida eletroquimicamente a partir da titulação ácida de uma solução aquosa (1,0x10<sup>-3</sup>M) do complexo [Fe(TIM)(AmPy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>. A solução

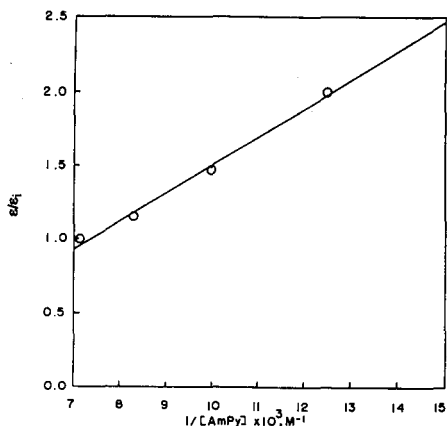


Figura 4. Dependência de  $E/E_i$  vs.  $1/[AmPy]$ .

do complexo  $[Fe(TIM)(AmPy)(H_2O)_2]^{2+}$  foi titulada com  $HClO_4$  1M, em 0,1 M de  $NaNO_3$  à  $25^\circ C$  em atmosfera inerte de  $N_2$ , na faixa de pH 1,00-4,76, sendo que esta faixa de trabalho foi limitada pela reversibilidade do processo, (ligante 2-amino metil piridina livre apresenta um  $pK_a = 8,62$ )<sup>13</sup>. Foram obtidos voltamogramas do complexo, à diversos pH's nos limites de potencial de +0,80 a -0,80 volts vs ENH. O comportamento sistemático dos voltamogramas selecionados em função do pH está ilustrado na Figura 5.

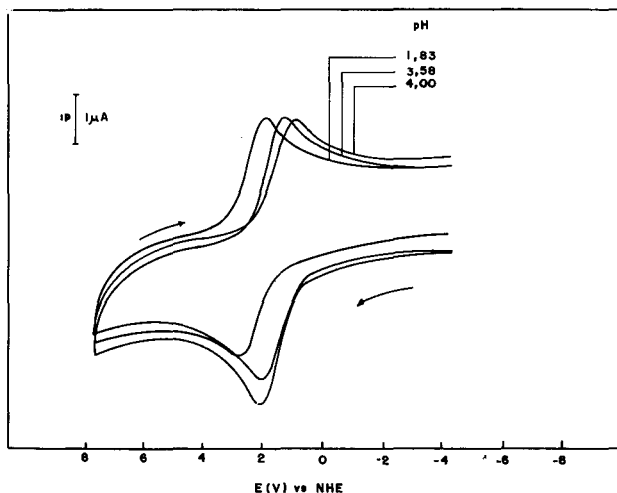


Figura 5. Voltamogramas cíclicos obtidos da titulação do complexo  $[Fe(TIM)AmPy(H_2O)_2]^{2+}$ , com  $HClO_4$  em 0,1 M de  $NaNO_3$  a  $25^\circ C$ .

Para explicar o comportamento eletroquímico observado nestes voltamogramas, utilizamos a equação de Nernst<sup>14,15</sup>.

$$E_{1/2} = E^{o'}_{298} - \frac{0,059}{n} \cdot \log \left( \frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{1/2} - 0,059 \left( \frac{m}{n} \right) pH \quad (7)$$

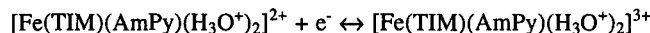
onde,  $E_{1/2}$  é o potencial de meia onda;  $E^{o'}_{298}$  é o potencial padrão de redução;  $m$  é número de prótons;  $n$  corresponde ao número de elétrons e  $D_{ox}$  e  $D_{red}$  são os coeficientes de difusão das espécies oxidada e reduzida, respectivamente. Derivando-se esta equação assumiu-se que a concentração de prótons na superfície do eletrodo é igual a de toda a solução. Visto que a difusão de prótons deve ser muito rápida, pode-se assumir usualmente que  $D_{ox} \cong D_{red}$ <sup>15</sup>. Neste caso a equação (7) reduz-se a:

$$E_{1/2} = E^{o'}_{298} + 0,059 \left( \frac{m}{n} \right) pH \quad (8)$$

A figura 6 corresponde ao gráfico de  $E_{1/2}$  vs pH. Na faixa de pH 1,03-2,06 (A), observa-se voltamogramas reversíveis de transferência de um elétron, e independente da concentração de ácido com  $E_{1/2} = +0,44V$  vs ENH e  $\Delta E_p$  75-95 mV. Portanto neste caso particular onde  $m=0$  e  $n=1$  a equação (8) fica reduzida a:

$$E^{o'}_{298} = E_{1/2} \quad (9)$$

correspondendo ao processo redox:



O valor de  $E^{o'}_{298}$  obtido da média dos valores de  $E_{1/2}$  correspondendo a +0,45V, está de acordo com o intercepto do gráfico.

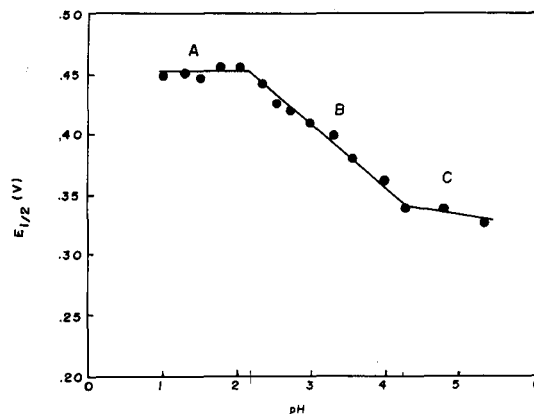
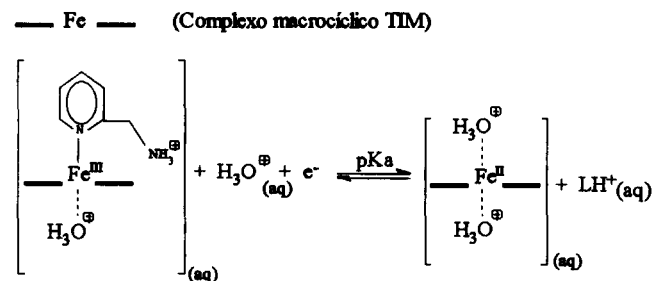


Figura 6. Titulação voltamétrica do complexo  $[Fe(TIM)AmPy(H_2O)_2]^{2+}$  com  $HClO_4$ : Dependência  $E_{1/2}$  vs pH.

Na faixa de pH 2,35-4,00 os potenciais de pico catódico e anódico se mantiveram afastados de 70-90 mV, para uma razão de picos próximo de um, estabelecendo-se um processo reversível de transferência de um elétron. Obteve-se os valores de  $E^{o'}_{298}$  para cada  $E_{1/2}$ , através da equação de Nernst, cuja média igual +0,59V vs ENH está em boa concordância com o valor do gráfico  $E_{1/2}$  vs pH (Figura 6), igual a +0,54 V. A inclinação da reta igual a -0,045 do gráfico  $E_{1/2}$  vs pH (B), está bem próximo do valor teórico -0,059 para  $m=1$  e  $n=1$ .

Portanto, considerando o envolvimento de um elétron e um próton na reação do eletrodo para o acoplamento B, pode-se propor que o seguinte processo esta ocorrendo:



Do  $pK_a = 2,2$ , obtido da intersecção das retas dos acoplamentos (A) e (B), da Figura 6, obtém-se um valor do K de dissociação de  $6,30 \times 10^{-3} M^{-1}$ . Este resultado é comparável com o valor de  $2,1 \times 10^{-3} M^{-1}$  obtido cineticamente por Toma e Silva<sup>16</sup> para a dissociação do imidazol no complexo macrocíclico  $[Fe(Hdmg)_2(Him)_2]$ , e ao valor de  $1,6 \times 10^{-2} M^{-1}$  observado por Stadler<sup>3</sup> para a reação de dissociação da piridina no complexo

macrocíclico  $[\text{Fe}(\text{Tetraeno})_2(\text{Py})_2]^{2+}$  calculado a partir da voltametria cíclica da relação das correntes de pico, para as espécies mono e bi-substituídas.

Na faixa de pH 4,00 a 5,50 os potenciais de pico catódico e anódico se mantiveram afastados de  $\approx 100$  mV, estabelecendo-se um processo pseudo-reversível de transferência de um elétron. Nesta faixa de pH observamos uma outra intersecção entre os acoplamentos (B) e (C) da Figura 6 de onde obtemos o valor de  $\text{pK}_a \approx 4,3$  correspondente a água coordenada para a espécie oxidada, este valor está próximo ao observado na literatura<sup>10</sup>, para complexo macrocíclico semelhante.

O valor de  $K_f$  obtido espectrofotometricamente referente a coordenação do ligante 2-amino-metil-piridina, é coerente com o valor de  $K_d$  obtido eletroquimicamente, referente a dissociação da piridina do ligante 2-amino-metil-piridina, levando-se em consideração os processos difusionais das espécies reduzidas e oxidadas, e que são dados obtidos por técnicas diferentes.

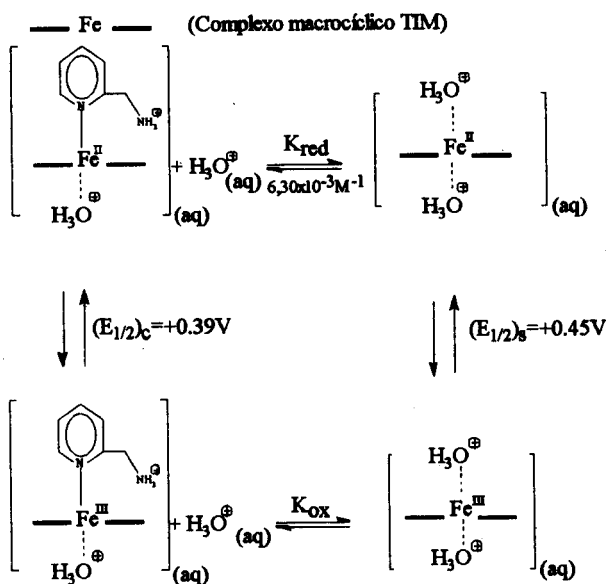
Considerando a expressão<sup>17</sup>

$$(E_{1/2})_c = (E_{1/2})_s - 0,059 \log (K_{ox}/K_{red}) - 0,059 \log [L]^{p-q}$$

onde  $(E_{1/2})_c$  e  $(E_{1/2})_s$  são os potenciais de meia onda do complexo para a redução de um elétron na presença e ausência de ligante 2-amino metil piridina;  $K_{ox}$  e  $K_{red}$  são constantes de equilíbrio de dissociação e  $p$ ,  $q$  correspondem ao número de ligantes das espécies oxidada e reduzida.

Considerando que o número de ligantes da espécie oxidada é igual ao número de ligantes da espécie reduzida ( $p-q=0$ ), a equação fica simplificada para a seguinte forma:

$$(E_{1/2})_c = (E_{1/2})_s - 0,059 \log (K_{ox}/K_{red})$$



Portanto para este ciclo termodinâmico, determinamos o valor da constante de dissociação para a espécie oxidada  $K_{ox}$  como sendo  $2,61 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$  indicando uma maior labilidade do complexo oxidado.

A fim de complementar os dados obtidos, fez-se um estudo comparativo de espectroscopia Mössbauer, para o complexo macrocíclico com ligantes axiais 2-amino metil piridina e piridina, sendo que o espectro Mössbauer para o complexo com ligante 2-amino metil piridina apresentou um duplete, com deslocamento isomérico (I.S.) de  $0,386 \text{ mm.s}^{-1}$ , e desdobramento quadrupolar (Q.S.) de  $1,66 \text{ mm.s}^{-1}$  e larguras de linhas ( $\Gamma$ ) muito finas de  $0,25 \text{ mm.s}^{-1}$ , o que evidencia uma cristaloquímica do centro metálico bem definida. Foi encontrado para

o substituinte piridina valores de I.S. =  $0,378 \text{ mm.s}^{-1}$ , Q.S. =  $1,49 \text{ mm.s}^{-1}$  e  $\Gamma = 0,26 \text{ mm.s}^{-1}$ <sup>18</sup>. Os valores de I.S. observados para ambos os complexos, são coerentes com espécies de  $\text{Fe}^{2+}$  com coordenação seis na configuração de baixo-spin<sup>19,20</sup>, esta atribuição está de acordo com as medidas magnéticas de Baldwin et al.<sup>21</sup> que detectaram propriedades diamagnéticas para complexos semelhantes aos nossos.

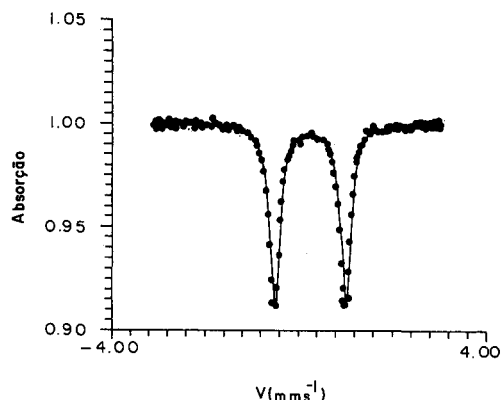


Figura 7. Espectros Mössbauer do complexo:  $[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{Py})_2]^{2+}$ .

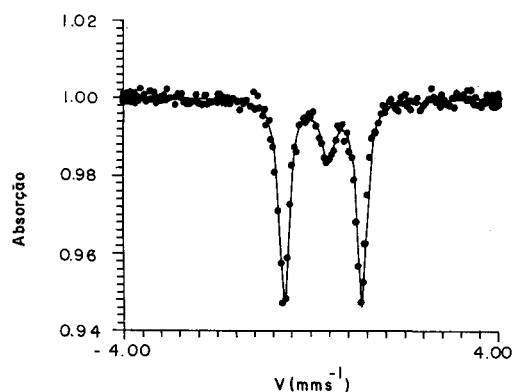


Figura 8. Espectros Mössbauer do complexo:  $[\text{Fe}(\text{TIM})\text{AmPy}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

Os valores de I.S. para ambos os complexos são muito próximos. Como o anel macrocíclico (TIM) em ambos os casos é o mesmo, e sendo o parâmetro I.S. uma medida da média da densidade de elétrons ao redor do centro metálico, a qual poderia ser afetada neste caso apenas pela capacidade "π" receptora e "σ" doadora dos ligantes axiais<sup>19,20,21,22</sup>, conclui-se que o comportamento "σ-π" é semelhante para ambos os ligantes. É conhecido que o macrocíclico TIM complexa o plano equatorial<sup>21</sup> da coordenação do  $\text{Fe}^{2+}$ , e portanto os ligantes ocupam posições axiais em configurações trans. Como os valores do deslocamento isomérico são praticamente iguais para os dois complexos, o aumento do valor de Q.S. observado para o ligante 2-amino-metil-piridina, sugere uma distorção na geometria local, que poderia ser atribuída ao fato do complexo assumir uma geometria heptacoordenada, concordando assim com a titulação espectrofotométrica.

Por fim, o singlete com larguras de linha  $0,33 \text{ mm.s}^{-1}$  apresentou um valor de I.S. =  $0,496 \text{ mm.s}^{-1}$ , que pode ser atribuído a uma espécie de  $\text{Fe}^{3+}$  em configuração de alto spin<sup>22</sup>. O fato de seu espectro de absorção apresentar uma linha única indica um ambiente de coordenação simétrico, onde a largura de linha de  $0,33 \text{ mm.s}^{-1}$ , sugere pequenas variações locais, logo se atribui à um produto de decomposição do complexo com ligante 2-amino metil piridina, para o qual não é esperado desdobramento de quadrupolo.

## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos utilizando-se da técnica de Mössbauer, são coerentes com os valores encontrados nas titulações espectrofotométricas e voltamétricas dos complexos, e nos sugerem a idéia de termos uma espécie com ligantes axiais mistos, formando um complexo heptacoordenado de  $Fe^{2+}$ .

Complexos macrocíclicos de  $Fe^{2+}$  heptacoordenados são pouco conhecidos na literatura. Nos exemplos que existem, o ferro é forçado a assumir a geometria  $D_{5h}^{23,24}$ , bipiramidal pentagonal, onde os orbitais ocupados do metal,  $dxz$  e  $dyz$ , apresentam simetria apropriada para sobrepor com orbitais vazios delocalizados,  $p\pi^*$  antiligantes, do anel macrocíclico em questão. No nosso trabalho o ligante macrocíclico TIM é um ligante eficiente na estabilização do metal, sendo que o efeito macrocíclico concorre com o efeito quelato do ligante axial, impedindo desta forma que o  $Fe^{2+}$  seja arrancado pelo ligante 2-amino metil piridina, forçando-o a assumir sete coordenações, de forma que o ferro fique um pouco acima do plano do anel macrocíclico, semelhante ao que ocorre em alguns derivados ferro-porfirínicos<sup>25</sup>.

Estes resultados permite-nos ainda sugerir uma explicação do porque da diversidade de funções dos derivados porfirínicos em sistemas biológicos, sendo que dependendo do tipo de ligante axial, podem exercer funções de transportar oxigênio (onde a troca do ligante axial pode resultar numa perda de afinidade por oxigênio), transferir elétrons, ou exercer apenas função estrutural.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao FINEP, CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. Levy, N. M.; Mangrich, A. S.; Drago; Stadler, E., V.; *Transition Met. Chem.* (1993), **18**, 613.
2. Morino, L.; Toma, H. E.; *An. V Simp. Brasil. Eletroq. Eletroan.* (1986).
3. Stadler, E.; Estudos de Reatividade de Complexos Macrocíclicos de Ferro (II), Tese de Doutorado, Instituto de Química - USP, São Paulo, SP, (1988).
4. Melson, G. A.; Coordination Chemistry of Macrocyclic

- Compounds. New York and London: Plenum Press, 1979.
5. Nunes, F. S.; Estrutura Eletrônica e Reatividade de Complexos Macrocíclicos de Ferro (II), Tese de Doutorado, Instituto de Química - USP, São Paulo, SP, (1992).
6. Baldwin, D. A.; Pfeiffer, R. M.; Reichgott, D. W.; Rose, N. J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1973), **95**, 5152.
7. Butler, A.; Linck, R. G.; *Inorg. Chem.* (1984), **23**, 2227.
8. Krumholz, P.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1949), **71**, 3654.
9. Cole, T. K.; Linck, R. G.; *Inorg. Chem.* (1988), **27**, 1498.
10. Stadler, E.; Toma, H. E.; *J. Eletroanal. Chem.* (1987), **235**, 179.
11. Stadler, E.; Toma, H.E.; II Simp. Nac. de Química Inorg. (1984), São Paulo, SP.
12. Goedken, V. L.; Park, Y; Peng, S.; Norris, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1974), **96**, 7693.
13. Holmes, F.; Jones, F; *J. Chem. Soc.* (1960), 2398.
14. Nicholson, R.S.; Shain, I.; *Anal. Chem.*, (1964), **36**, 706.
15. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods*. New York: Wiley, 1980.
16. Toma, H. E.; Silva, A. C. C.; *Can. J. Chem.* (1986), **64**, 1280.
17. Geiger, D.K.; Pavlak, E.J.; Kass, L.T.; *J. Chem. Educ.* (1991), **68**, 337.
18. Levy, N. M. ; Reatividade, Espectroscopia e Eletroquímica de complexos macrocíclicos de Fe(II) e Fe(III), um modelo bioinorgânico, Tese de Doutorado, Departamento de Química - UFSC, Florianópolis, SC, (1992).
19. Bancroft, G. M.; Mössbauer Spectra of Inorganic Compounds: Bonding and Structure in: *Adv. Inorg. Chem. and Radioch.*, Academic Press (1972), vol. 15
20. Bancroft, G. M.; Mays, M. J.; Prater, B. E.; *Discussion of the Faraday Society*, (1969), **47**, 136.
21. Baldwin, D. A.; Pfeiffer, R. M.; Reichgott, D. W.; Rose, N. J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1973), **95**, 5152.
22. Gibb, T. C.; Greenwood, N. M.; Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, London (1971).
23. Nelson, S. M.; Mellroy, P. D. A.; Stevenson, C. S.; König, E.; Ritter, G.; Waigel, J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986), 991.
24. Drew, M. G. B.; Othman, A. H.; Nelson, S. M.; *J. Chem. Soc. Dalton* (1976), 1394.
25. Pandey, K. K.; Massoudipour, M.; *Inorganica Chimica Acta* (1987), **138**, 169.