

DESENVOLVIMENTO DE SUPERMOLÉCULAS (Em rumo à química supramolecular)*

Henrique E. Toma

Instituto de Química – Universidade de São Paulo – C.P. 20780 – 01498 – São Paulo – SP.

Recebido em 28/06/91

The assembly of organized structures based on the association of molecular species is discussed. The development of supermolecules using synthetic strategies of modern coordination chemistry is emphasized, including examples and applications at the supramolecular level.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o interesse nas áreas de dispositivos eletrônicos, sensores e novos materiais vem suscitando verdadeiros projetos de engenharia molecular voltados para a construção de estruturas organizadas e eficientes do ponto de vista funcional.

Esse direcionamento, ainda um tanto futurístico, tem sido inspirado nos sistemas biológicos, onde a maior parte das transformações químicas tem lugar em sítios organizados, dotados de capacidade de reconhecimento molecular. O acoplamento dos vários sítios permite um encadeamento de transformações, como no caso da cadeia respiratória e da cadeia fotossintética, proporcionando maior rendimento e diminuindo a probabilidade de reações paralelas indesejáveis. Da mesma forma que enzimas e outras biomoléculas dispostas ao longo de uma membrana mitocondrial sustentam todo o processo respiratório, podemos imaginar que uma cadeia apropriada de catalisadores e transportadores seria capaz de proporcionar um conjunto de transformações bem mais elaborado e eficiente, do que os sistemas não organizados.

A extensão dessas idéias nos leva aos dispositivos moleculares e supramoleculares, formados por sistemas químicos estruturalmente organizados e integrados do ponto de vista funcional, com capacidade de efetuar reconhecimento molecular, transformação e transporte químico ou de sinais, possibilitando, inclusive, o processamento de informações ao nível molecular.

Seguindo os passos da biologia, a evolução da química deve caminhar para o nível supramolecular, passando necessariamente pelas supermoléculas. Nessa concepção tão bem trabalhada por Lehn¹, a química supramolecular é vista numa dimensão que extrapola os limites da molécula, em consequência dos efeitos de associação e de organização estrutural mantidas através de forças intermoleculares. As entidades supramoleculares formadas pelo acoplamento de várias moléculas são conhecidas como “supermoléculas”, termo originário de “*u-bermolekule*” utilizado, com esse sentido, desde a década de 30. Quando se focalizam os sistemas biológicos, os componentes das supermoléculas são geralmente considerados receptores e substratos, e incorporam naturalmente as idéias de complementariedade e especificidade que tornam possível o reconhecimento molecular. Num sentido mais amplo, as supermoléculas podem ser geradas da associação de espécies moleculares com características diversas, porém acopladas do

ponto de vista funcional. Esse acoplamento proporciona uma combinação de efeitos de organização ou de transformação em escala cooperativa, já ao nível supramolecular.

Nos sistemas biológicos as forças intermoleculares de natureza dipolar e as pontes de hidrogênio têm papel relevante na manutenção das supermoléculas. Nos sistemas químicos as possibilidades se ampliam em função dos recursos sintéticos disponíveis para a interligação de espécies químicas. Assim, por exemplo, espécies macrocíclicas podem ser interligadas covalentemente para acomodar espécies em seu interior, e ainda proporcionar algum tipo de interação ou transformação seletiva. Essa abordagem tem sido explorada extensivamente e numerosos exemplos tem sido descritos na literatura¹⁻³.

Apesar do fenômeno de associação ser uma característica inerente da química de coordenação, a extensão dos conceitos envolvidos e a utilização de complexos como “building blocks” não tem tido o devido impacto no desenvolvimento de supermoléculas. Assim, nesta conferência o objetivo central foi voltado para a apresentação de idéias e exemplos de obtenção de supermoléculas baseadas em metodologias da química de coordenação moderna, bem como para a proposição de alternativas que poderão se expandir nos próximos anos.

UNIDADES DE CONSTRUÇÃO E AUTO-ORGANIZAÇÃO ESTRUTURAL

O acoplamento de espécies moleculares pode ser planejado de infinitas maneiras; porém a mais interessante é a que ocorre, de forma espontânea e que leva à auto-organização estrutural, ou “self-assembly”. Esse fenômeno é bastante frequente na química e em sistemas biológicos, e tem seu exemplo mais simples no processo de cristalização. Em nível dinâmico, a auto-organização pode levar à auto-replicação das espécies moleculares, como recentemente descrito na literatura⁴. Devidamente explorado, pode ser a alternativa ideal para a construção de dispositivos moleculares, visto que a estruturação espontânea favorece mecanismos de auto-reparo, assegurando

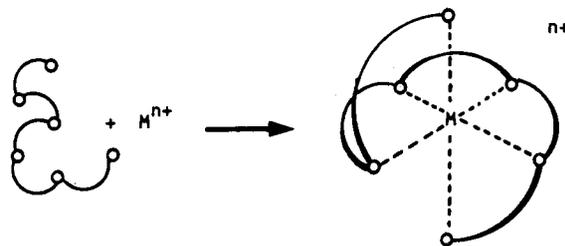


Figura 1 – Organização espontânea de um ligante polidentado ao redor de um íon metálico.

* Conferência apresentada na 14^ª Reunião Anual da SBQ em Cambu, dedicada ao Professor Ernesto Giesbrecht por ocasião da passagem dos 70 anos.

maior sobrevida ao sistema.

O conceito de auto-organização está implícito no processo de formação de complexos. Por exemplo, uma molécula que-lante colocada na presença de um íon metálico tende a se organizar espontaneamente em função dos sítios de coordenação disponíveis (figura 1), direcionada pela interação metal-ligante, sofrendo ainda influências de natureza entrópica e de efeitos estéricos e conformacionais.

Nessa linha, tem sido observado que oligo-bipiridinas unidas por grupos 2-oxapropileno se organizam espontaneamente⁵ em hélices duplas quando coordenados a íons de Cu(I),

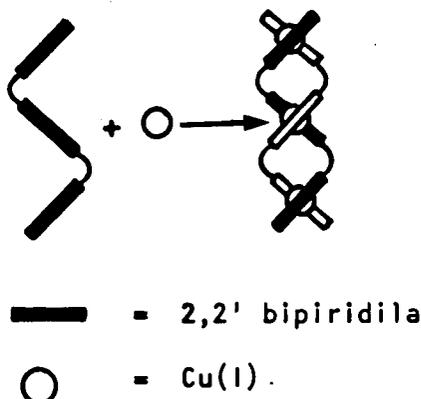


Figura 2 – Formação de hélices duplas de oligo-bipiridinas, induzida pela coordenação⁵.

conforme mostrado na figura 2. Nesse processo existe forte cooperatividade; a ligação de um íon metálico acaba facilitando a incorporação do próximo.

A auto-organização nos complexos pode ser utilizada^{6, 7} na síntese de moléculas com propriedades topológicas bastante interessantes, como é o caso dos catenanos, que apresentam anéis entrelaçados e dos "knots" que formam laços com pontas unidas, como na figura 3. Nesses exemplos, utilizando a disposição peculiar das fenantrolinas substituídas ao redor do íon de Cu(I), é possível fazer o fechamento dos anéis mediante reação com um diiodo derivado do pentaetilenglicol. De-

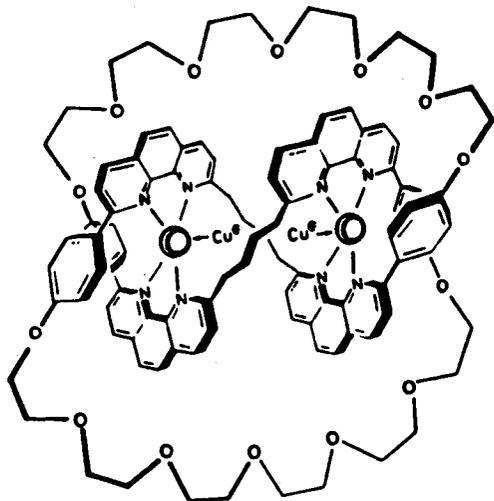


Figura 3 – Formação de anéis entrelaçados via coordenação⁷.

pois, com a remoção do íon metálico se obtém um catenano com dois anéis entrelaçados.

A síntese template ilustra outro exemplo de auto-organização estrutural. Esse processo utiliza o metal como molde e o

efeito cinético intramolecular que acelera o processo de fechamento de anel. Apesar de envolver uma sequência de etapas, a condensação template geralmente é direta, tipo "single flask reaction", e tem sido extensamente utilizada na obtenção de compostos macrocíclicos e gaiolas, como exemplificado na figura 4.

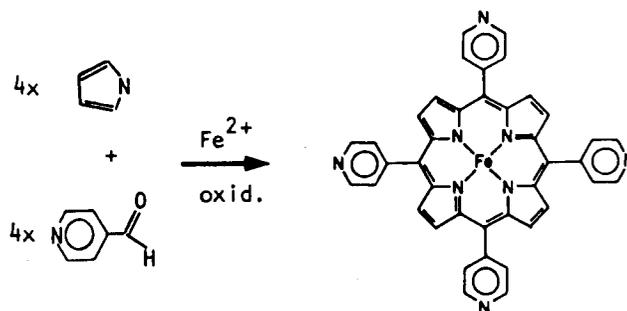


Figura 4 – Síntese "template" de porfirinas.

A formação de ligações metal-metal também pode levar à auto-estruturação de fragmentos, dando origem a clusters ou agregados metálicos, como ilustrado na figura 5. As variações desse processo são praticamente ilimitadas.

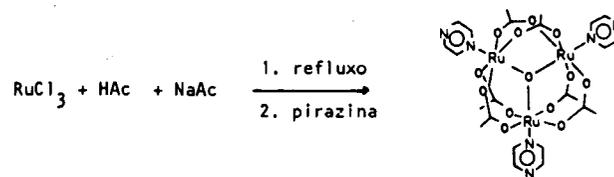


Figura 5 – Auto-estruturação de um cluster trigonal de acetato de rutênio.

No caso dos clusters trigonais de acetato de rutênio mostrados nessa figura, a cavidade central é ocupada por um átomo de oxigênio que participa das ligações π envolvendo os orbitais 4d (π) parcialmente cheios do rutênio. Quando o cluster é reduzido, os orbitais 4d (π) tornam-se completos impossibilitando esse tipo de ligação. Dessa forma o oxigênio central é eliminado, deixando a cavidade vazia. Reoxidando-se o cluster, este manifesta capacidade de reconhecimento molecular, incorporando novamente o oxigênio na cavidade central^{8, 9}.

SUPERMOLÉCULAS COMPLEXAS – UM PASSO NA DIREÇÃO DOS DISPOSITIVOS MOLECULARES

O acoplamento de porfirinas e quinonas tem sido utilizado em estudos de fotossíntese artificial¹⁰, pela analogia com o processo natural^{11, 12}. Por exemplo, Delaney et al.¹³ tem relatado um processo típico de auto-estruturação via formação de base de Schiff, onde uma porfirina tetrassubstituída com grupos o-fenilamina na posição meso reage cooperativamente com uma quinona tetrassubstituída com grupos p-benzaldeídos terminais (figura 6).

O desenvolvimento desses sistemas é de grande interesse também para dispositivos de registro ou memórias óptico-eletrônicas^{14, 15}. No modelo proposto por Hopfield et al¹⁴, os elementos de memória são baseados em uma cadeia de 10³ unidades repetitivas formadas de três grupos transportadores de elétrons, como na figura 7, sendo a primeira ligada a um eletrodo.

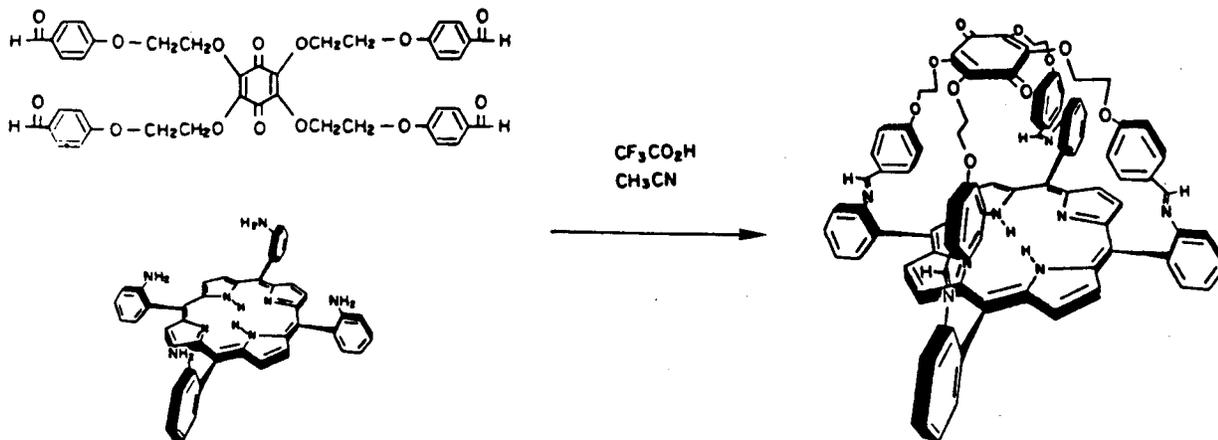


Figura 6 – Condensação topoquímica¹³, via base de Schiff, formando uma porfirina encapsulada com grupo quinona, para estudos de fotossíntese artificial.

A informação seria introduzida no estado fundamental, ou 0, através de transferência eletrônica fotoinduzida em sítios como metaloporfirinas e rutênio-polipiridinas inseridos na cadeia, levando ao estado excitado, ou 1. Nesse processo ocorre separação de carga, gerando uma vacância sobre o sítio metálico e um excesso sobre o cromóforo orgânico. Na presença de um outro grupo doador que também faz parte da cadeia, p. ex. 4,4'-bipiridila na forma reduzida, um elétron pode ser transferido para o sítio metálico, gerando outra vacância que por sua vez capta um elétron do cromóforo orgânico vizinho. Dessa forma ocorre um transporte de elétrons na direção do eletrodo, que pode ser registrado como uma passagem de 0 para 1, no sistema binário computacional, desde que a velocidade de propagação supere a do decaimento espontâneo do estado excitado. Pulsos periódicos de luz são utilizados para gerar o sinal elétrico e para sincronizar o registro de sinal. Essa proposta extrapolaria a microeletrônica para a nanoeletrônica, onde a densidade de memória armazenada seria ampliada de 100 a 1000 vezes em relação aos sistemas atuais.

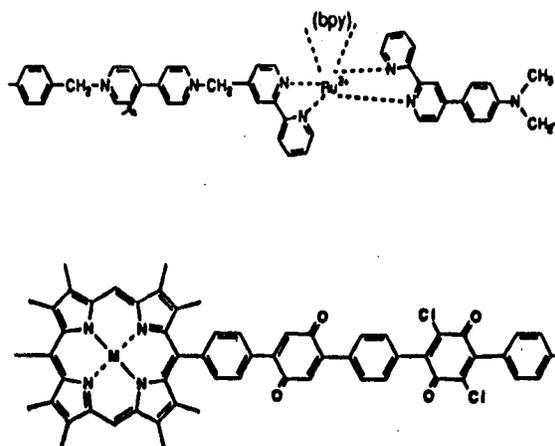


Figura 7 – Dois exemplos sistemas propostos¹⁴ como unidades de memória óptico-eletrônica via transferência de elétrons fotoinduzida.

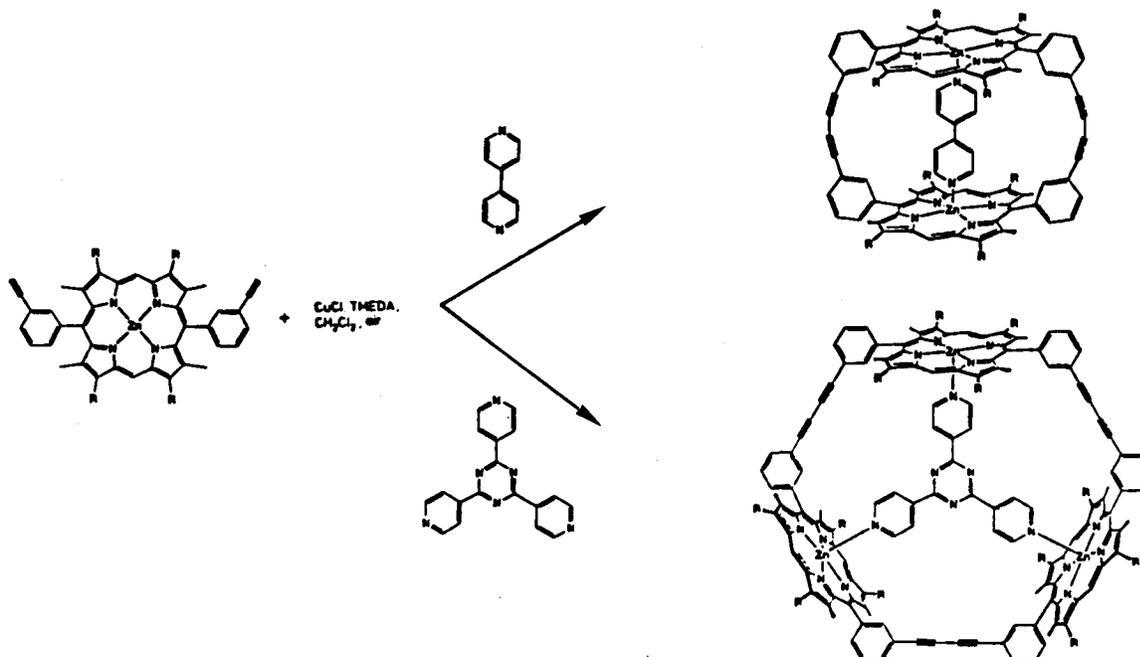


Figura 8 – Ilustração de processo de supermacrociclicação utilizando poliazinas aromáticas como molde¹⁶, na presença de CuCl e tetrametiletenodiamina (TMEDA).

A auto-estruturação de porfirinas e outros macrocíclicos também pode se dar sob influência de efeito template exercido por ligantes de ponte, como as poliazinas aromáticas. Assim, Anderson e Sanders¹⁶ tem descrito um processo de supermacro-ciclização (figura 8) de porfirinas, que na presença de 4,4'bipiridila conduz a um dímero cofacial, e na presença de s-tri(4-piridil)triazina conduz a um trímero cíclico. A remoção dos ligantes gera cavidades que apresentam especificidade por 4,4'bipiridila ou s-tri(4-piridil)triazina, demonstrando portanto capacidade de reconhecimento molecular.

A auto-estruturação via ligantes de ponte representa a forma mais simples de obtenção de sistemas organizados. Desde o aparecimento do complexo de Creutz e Taube¹⁷ em 1969, a pirazina e outros derivados N-heterocíclicos¹⁸ vem sendo sistematicamente utilizados para a elaboração de sistemas polinucleares e polímeros lineares condutores^{19, 20}, como ilustrado na figura 9.

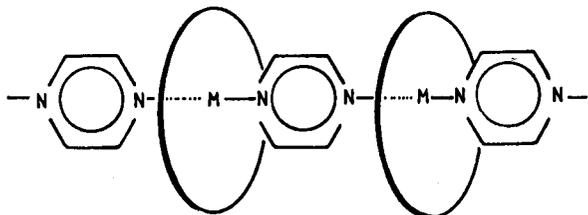


Figura 9 – Representação esquemática de um polímero de pirazina com anéis macrocíclicos, representados pelos círculos.

Esse recurso pode ser ampliado com utilização de clusters como “building blocks” unidos por ligantes de ponte, e as possibilidades tornam-se praticamente ilimitadas. O uso de clusters planares permite por outro lado a auto-estruturação de entidades bidimensionais^{21, 22}, ou lamelares, como na figura 10.

Esses sistemas vem sendo pesquisados pelo nosso grupo e são particularmente interessantes do ponto de vista eletrocromico e para uso em dispositivos de armazenagem de sinais formados, por bicamadas poliméricas²³. Isso se deve à existência de grande número de estados de oxidação acessíveis²⁴, cada qual com coloração característica decorrente das

múltiplas transições de transferência de carga e intervalência no sistema (figura 11).

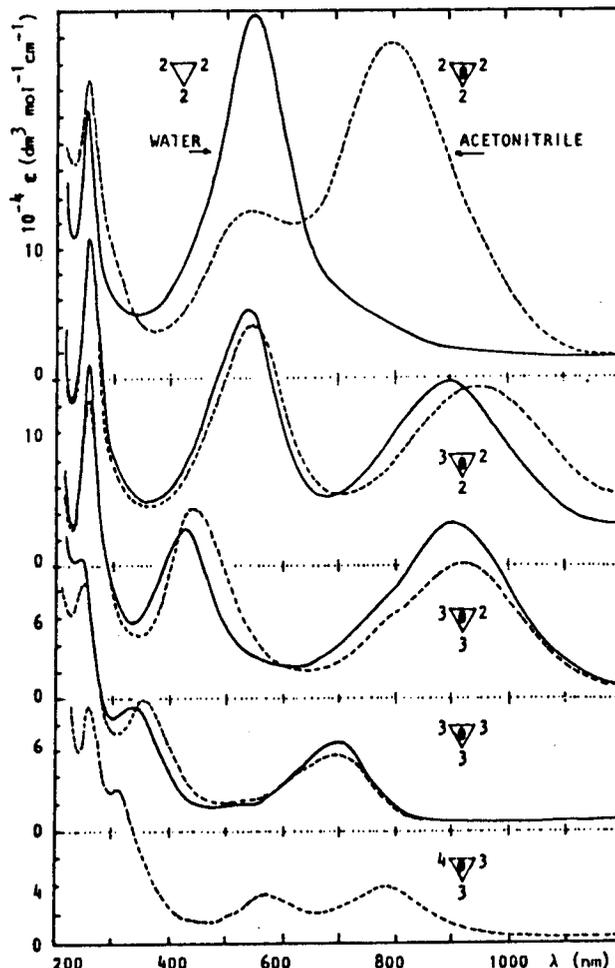


Figura 11 – Espectros eletrônicos do cluster trigonal de acetato de rutênio com pirazina, mostrado na figura 5, obtidos por via espectroeletróquímica na faixa de -2 a +2 V de potencial, para os vários estados de oxidação. O efeito da remoção do oxigênio central pode ser visto em solução aquosa, para o cluster totalmente reduzido²⁴.

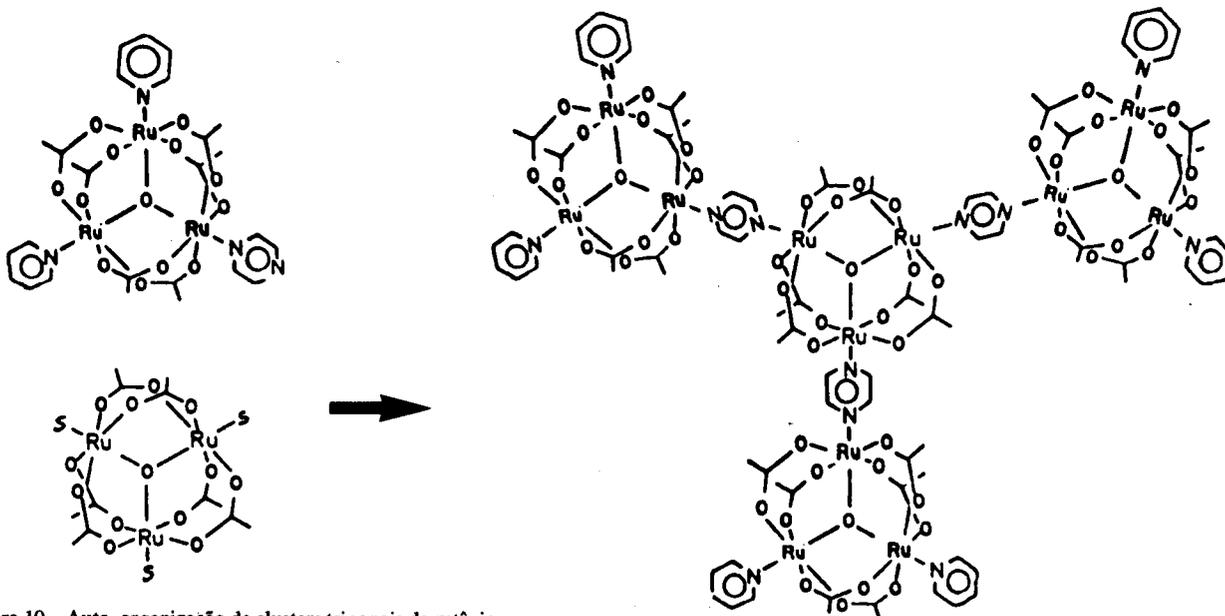


Figura 10 – Auto-organização de clusters trigonais de rutênio.

Outra alternativa interessante é a utilização de tetrapiridilporfirinas como ligantes de ponte, coordenando outros sítios metálicos através dos nitrogênios aromáticos periféricos na posição meso. Supermoléculas com propriedades catalíticas e fotocatalíticas intensificadas pelo acoplamento do centro metaloporfirínico a complexos periféricos, como $[\text{Ru}(\text{EDTA})]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_2)_5]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, vem sendo investigadas sistematicamente em nosso laboratório²⁵⁻²⁷.

A espécie derivada da meso-tetrapiridilporfirina de ferro com grupos $[\text{Ru}(\text{EDTA})]^-$ periféricos foi inicialmente concebida (figura 12) em analogia com um nanoeletrodo anel-disco, onde um substrato após sofrer a ação do íon metálico central seria captado ou transformado pelos grupos metálicos circundantes, num processo tipicamente supramolecular.

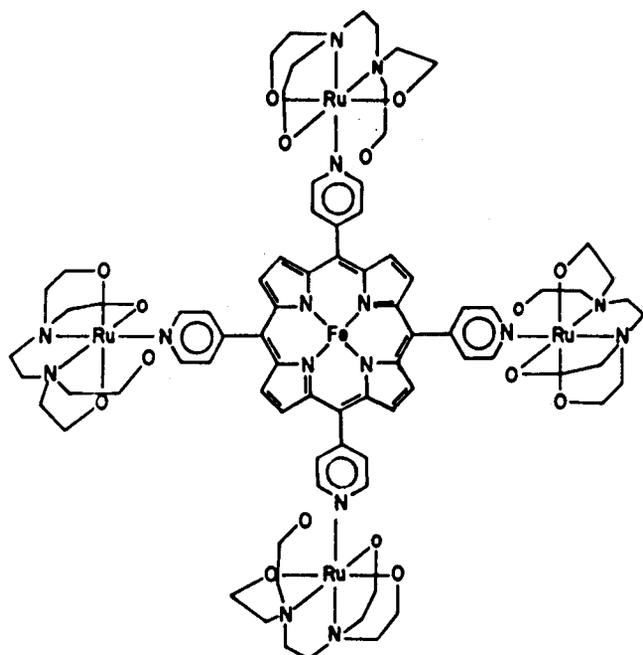


Figura 12 – Estrutura de uma supermolécula derivada da meso-tetrapiridilporfirina de ferro, com quatro grupos $[\text{Ru}(\text{EDTA})]^-$ periféricos²⁵.

Esse sistema deveria funcionar bem na redução do oxigênio molecular até a água, como de fato foi constatado. O processo, ilustrado na figura 13, pode ainda envolver um efeito cooperativo entre os íons metálicos no processo de redução do oxigênio molecular, como no caso da enzima citocromo-c oxidase, que atua na parte terminal da cadeia respiratória. Sua eficiência sugere um caminho interessante a ser explorado no desenvolvimento de células a combustível.

A auto-estruturação em nível tridimensional pode ser conseguida por meio de complexos ponte, como a tris(bipirazina)rutênio (II), que apresenta seis nitrogênios coordenantes nas três direções do espaço. A possibilidade de policompleção já foi devidamente demonstrada em nosso grupo, conduzindo a supermoléculas com alta simetria²⁸⁻³⁰ (figura 14). Nesse caso em particular, o interesse maior está nas propriedades fotocatalíticas da tris(bipirazina)rutênio (II) principalmente na decomposição da água. Da mesma forma que os complexos polipiridínicos de rutênio, a fotoexcitação conduz a um estado de transferência de carga de tempo de vida relativamente longo, apresentando formalmente Ru (III) e bipirazina radicalar. A presença de íons metálicos periféricos com níveis doadores ou receptores acessíveis pode levar a um processo de transferência de elétrons intramolecular, suprimindo

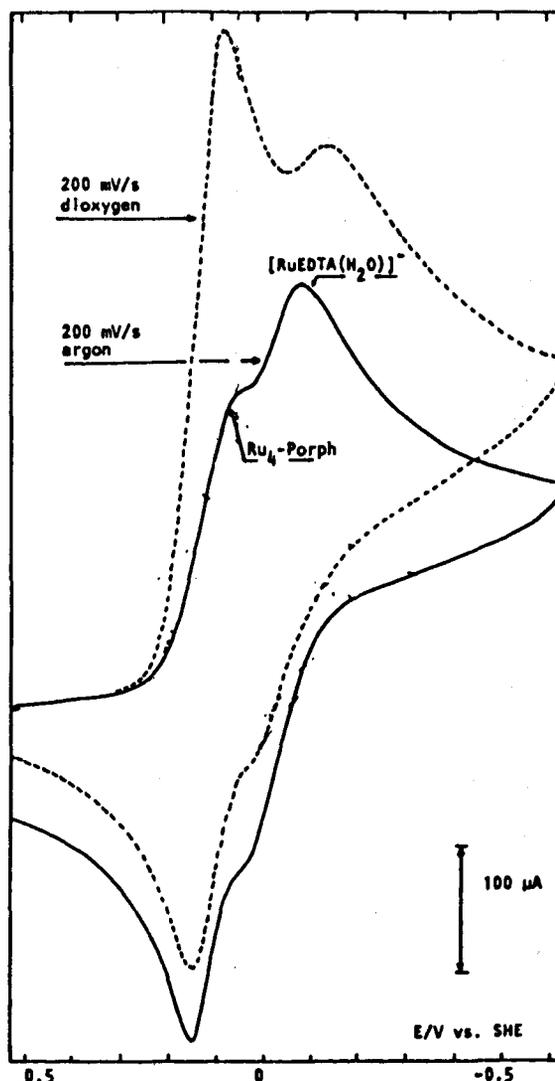


Figura 13 – Voltamogramas cíclicos da meso-tetrapiridilporfirina de ferro na presença de excesso de $[\text{Ru}(\text{EDTA})]^-$, mostrando o efeito catalítico na redução do oxigênio molecular que leva à intensificação do primeiro pico catódico na curva tracejada.

a fluorescência do estado excitado por via oxidativa ou reductiva. O acoplamento desse processo, por exemplo, em nível de eletrodo, poderia evitar a recombinação das cargas no processo fotoquímico, permitindo que a energia fique armazenada ou se converta em fotocorrente, como no dispositivo proposto por Hopfield et al¹⁴.

Em um nível mais complexo, a estruturação de espécies por meio de mecanismos de polimerização pode conduzir a filmes e materiais poliméricos de grande interesse prático, principalmente em catálise e eletrocatalise³¹, em eletrodos modificados, em sistemas electrocrômicos e em dispositivos da eletrônica molecular²³.

Essa é uma área de pesquisa bastante ativa na atualidade. Eletrodos modificados com espécies moleculares ou enzimas constituem exemplos práticos de dispositivos supramoleculares, através dos quais os substratos podem ser reconhecidos ou transformados quimicamente, precedendo a etapa eletroquímica de monitoração ou de regeneração do processo³²⁻³⁵.

Os eletrodos modificados com filmes de azul da Prússia constituem exemplos bastante interessantes. Na realidade esse tipo de material pertence a uma classe mais ampla de cianome-

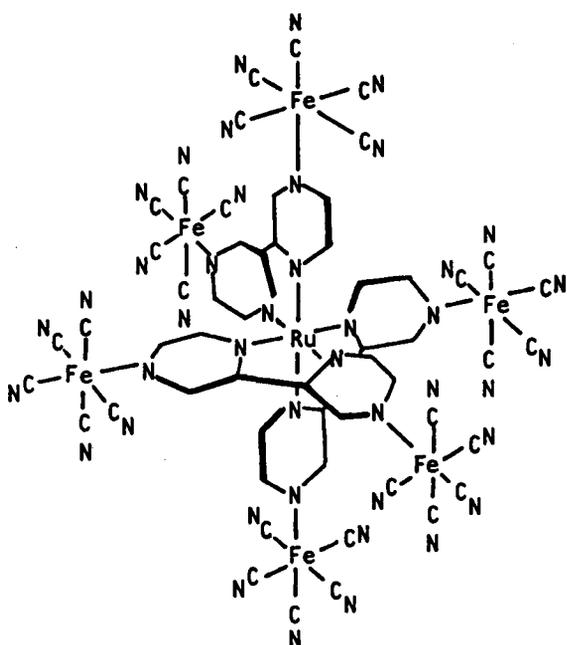


Figura 14 – Estrutura de uma supermolécula derivada da tris(bipirazina)rutênio (II) com seis grupos $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ ligados nas posições periféricas²⁸.

talatos poliméricos³⁶⁻³⁸, que podem ainda incorporar espécies orgânicas no retículo. A presença de canais internos dá origem a um comportamento zeolítico, com possibilidade de migração e troca iônica. Sua capacidade de discriminar diferentes eletrólitos em função de suas dimensões vem sendo devidamente explorada no desenvolvimento de sensores analíticos³⁹. Além da condutividade iônica, os cianometalatos poliméricos apresentam semicondutividade intrínseca, característica de sistemas de valência mista, bem como atividade fotoeletroquímica⁴⁰.

A figura 15 ilustra as curvas voltamétricas e as variações espectroeletróquímicas associados a um filme de azul da Prússia onde um cianeto é trocado por uma molécula de isonicotinamida⁴¹. As mudanças de coloração dos filmes de azul da Prússia vem sendo aproveitadas em dispositivos electrocrômicos com bons resultados⁴²⁻⁴⁴. Os eletrodos modificados também tem sido aproveitados em processos electrocatalíticos, como por exemplo, na redução de oxigênio e peróxido de hidrogênio à água⁴⁵, oxidação do metanol⁴⁶, e na redução do monóxido de carbono⁴⁷.

A modificação de eletrodos com filmes derivados de cianoferratos ligados à tris(bipirazina)rutênio (II) ilustra outro exemplo de utilização das propriedades moleculares em sistemas fotoeletroquímicos⁴⁸. Os dispositivos de conversão de luz em corrente elétrica utilizam normalmente semicondutores, ou sistemas mistos de semicondutores com corantes. As supermoléculas derivadas de cianoferratos e tris(bipirazina)rutênio (II) podem ser excitadas fotoquimicamente, transferindo um elétron entre o íon metálico central e os sítios periféricos que fazem conexão com o eletrodo, e dessa forma produzem fotocorrente sem uso de semicondutores. O processo é auto-sustentado na presença de oxigênio molecular, que consome o ânion radical formado, regenerando a espécie original (figura 16).

Polímeros eletroativos que incorporam complexos metálicos podem proporcionar aplicações interessantes em eletrônica molecular e macromolecular, desde o aproveitamento em baterias, chaveamento, amplificação de corrente, dispositivos

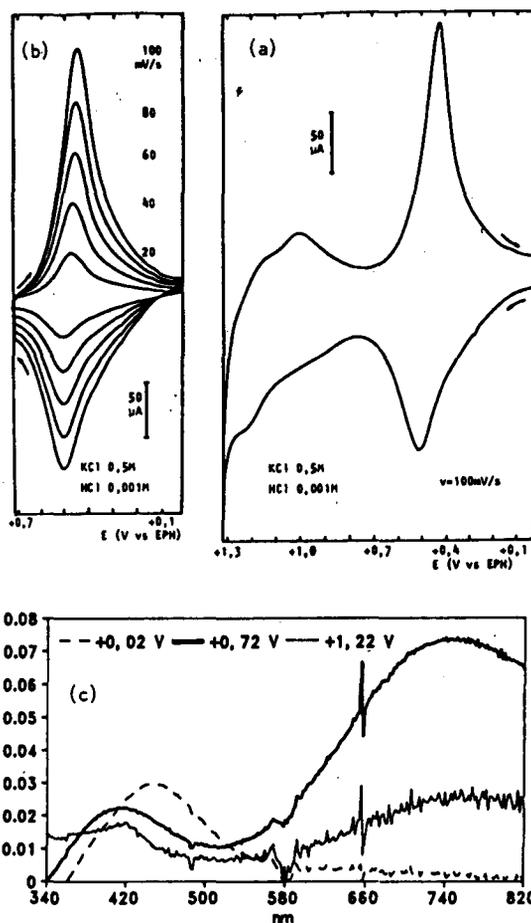


Figura 15 – Ilustração do comportamento eletroquímico e espectroeletróquímico de um filme de $\text{Fe}(\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isonicotinamida}))$ em $\text{KCl} 0.1 \text{ M}$, mostrando a atividade redox dos centros metálicos (a) em várias velocidades de varredura (b) e as variações electrocrômicas em função do potencial aplicado (c).

de leitura óptica, e transporte iônico. Inúmeros exemplos já foram descritos na literatura, 23, 31 com destaque para o polímero de bis(bipiridina)osmio (II) com vinilpiridina. Uma revisão desse assunto extrapola os limites desta apresentação, contudo, é certo que as pesquisas nesse campo deverão se expandir rapidamente nos próximos anos, em função da descoberta de novos sistemas e do desenvolvimento da química supramolecular.

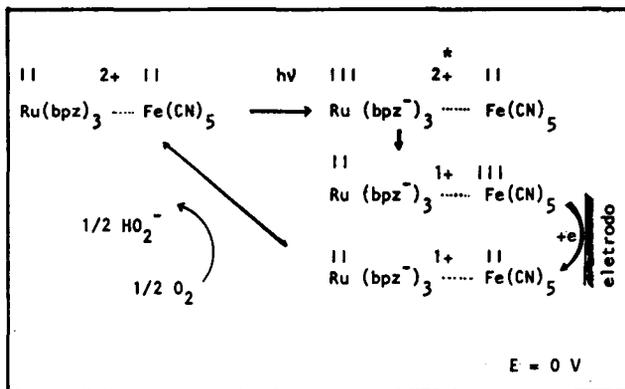


Figura 16 – Mecanismo de fotoexcitação, transferência de elétrons, e regeneração do complexo de pentacianoferato e tris(bipirazina)rutênio (II) responsável pelo processo fotoeletroquímico observado na presença de oxigênio molecular⁴⁸.

AGRADECIMENTOS

Às entidades CNPq, FAPESP, FINEP e PADCT pelo apoio.

REFERÊNCIAS

1. Lehn, J.-M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1988), **27**, 89.
2. Cram, D.J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1988), **27**, 1009.
3. Pedersen, C.J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1988) **27**, 1021.
4. Tjivikua T.; Ballester, P.; Rebek, J. Jr.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), **112**, 1249.
5. Lehn, J.-M.; Rigault, A.; Siegel, J.; Harrowfield, J.; Chevrier, B.; Moras, D.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, (1987) **84**, 2565.
6. Drietrich-Buchecker, C.O.; Sauvage, J.P.; *Chem. Rev.*, (1987), **87**, 795.
7. Drietrich-Buchecker, C.O.; Guilhem, J.; Pascard, C.; Sauvage, J.-P.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1990), **29**, 1154.
8. Toma, H.E.; Cipriano, C.; *J. Electroanal. Chem.*, (1989), **263**, 313.
9. Toma, H.E.; Cunha, C.J.; *Can. J. Chem.*, (1989), **67**, 1632.
10. Meyer, T. J.; *Acc. Chem. Res.*, (1989), **22**, 163.
11. Huber, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1989), **28**, 848.
12. Deisenhofer, J.; Michel, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1989), **28**, 829.
13. Delaney, J.L.; Mauzerall, D.C.; Lindsey, J.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1990) **112**, 957.
14. Hopfield, J.J.; Onuchic, J. N.; Beratan, D.N.; *Science*, (1988), **241**, 817.
15. Lindsey, J. S.; Delaney, J.K.; Mauzerall, D.C.; Linschitz, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1988), **110**, 3610.
16. Anderson, H.L.; Sanders, J.K.M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1990), **12**, 1400.
17. Creutz, C.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1969), **91**, 3988.
18. Steel, P. J.; *Coord. Chem. Rev.*, (1990), **106**, 227.
19. Toma, H.E.; Santos, P.S.; Morino, L.A.; *Spectroscopy Lett.*, (1991), **24**, 127.
20. Hanack, M.; Deger, S.; Lange, A.; *Coord. Chem. Rev.*, (1988), **83**, 115.
21. Toma, H.E.; Santos, P.S.; Cipriano, C.; *Spectroscopy Lett.*, (1988), **21**, 909.
22. Alexiou, A.D.P; Toma, H.E.; *Resumos 14ª Reunião SBQ, Caxambu, QI-081*, a ser publicado.
23. Chidsey, C.E.F.; Murray, R.W.; *Science*, (1986), **231**, 25.
24. Toma, H.E.; Cunha, C.J.; Cipriano, C.; *Inorg. Chim. Acta*, (1988), **154**, 63.
25. Toma, H.E.; Araki, K.; *J. Chem. Res., S*, (1990), 82.
26. Toma, H.E.; Araki, K.; *J. Electroanal. Chem.*, (1991), **207**, 301.
27. Toma, H.E.; Araki, K.; *Inorg. Chim. Acta*, (1991), **179**, 293.
28. Toma, H.E.; Lever, A.B.P.; *Inorg. Chem.*, (1986), **25**, 2276.
29. Toma, H.E.; Auburn, P.A.; Dodsworth, E.S.; Golovin, M.N.; Lever, A.B.P.; *Inorg. Chem.*, (1987), **26**, 4257.
30. Toma, H.E.; Santos, P.S.; Lever, A.B.P.; *Inorg. Chem.*, (1988), **27**, 3850.
31. Wrighton, M.S.; *Science*, (1986), **231**, 32.
32. Ewing, A.G.; Durst, R.A.; *Anal. Chem.*, (1987), **59**, 379.
33. Turner, A.P.F.; Karube, I.; Wilson, G.S., Eds, *Biosensors - Fundamentals and Applications*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1987.
34. Ho, M.Y.K.; Rechnitz, G.A.; *Anal. Chem.*, (1987), **59**, 536.
35. Heller, A.; *Acc. Chem. Res.*, (1990), **23**, 128.
36. Toma, H.E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1976) **38**, 431.
37. Toma, H.E.; Carter, J.M.; Santos, P.S.; *J. Chem. Res.*, (1987), 226.
38. Toma, H.E.; Lellis, F.T.P.; *Spectroscopy Lett.*, (1988), **21**, 45.
39. Hartmann, M.; Grabner, E.W.; Bergveld, P.; *Anal. Chim. Acta*, (1991), **242**, 249.
40. Upadhyay, D.N.; Gomathi, H.; Rao, G.P.; *J. Electroanal. Chem.*, (1991), **301**, 199.
41. Matsumoto, F.M.; Toma, H.E.; *An VII Simp. Brasil. Eletroq. Electroanal.*, (1990), 341.
42. Carpenter, M.K.; Conell, R.S.; Simko, S.J.; *Inorg. Chem.*, (1990), **29**, 845.
43. Sinha, S.; Humprey, B.D.; Fu, E.; Bocarsly, A.B.; *J. Electroanal. Chem.*, (1984), **162**, 351.
44. Carpenter, M.K.; Conell, R.S.; *J. Electrochem. Soc.*, (1990), **106**, 3423.
45. Itaya, K.; Shoji, N.; Uchida, I.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1984), **106**, 3423.
46. Kulesza, P.J.; *J. Electroanal. Chem.*, (1987), **220**, 295.
47. Ogura, K.; Yamasaki, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (1985), **81**, 267.
48. Hidalgo-Luangdilok, C.; Bocarsly, A.B.; *Inorg. Chem.*, (1990), **29**, 2894.

Publicação financiada pela FAPESP