

Estudo do Comportamento Eletroquímico do $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}]_2$ em BMI.PF_6

Melquizedeque B. Alves¹ (PG), Myller de S. Carvalho¹ (IC), Alan Bruno B. P. de Lima¹ (IC), Cristiano C. Oliveira¹ (IC), Gabriella P. de A. G. Pousa¹ (PG), Joel C. Rubim¹ (PQ), José Ricardo C. Salgado¹ (PQ), Paulo A. Z. Suarez¹ (PQ)*

¹ Instituto de Química - UnB, C.P. 4478, 70919-970, Brasília, DF, Brasil.

* E-mail: psuarez@unb.br

Palavras Chave: líquido iônico, sais fundidos, metais de transição.

Introdução

O hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF_6) tem atraído muito interesse nos últimos anos devido as suas propriedades físico-químicas diferenciadas, destacando-se baixa temperatura de transição de fase, relativa alta condutividade e larga janela eletroquímica ($>6\text{V}$) [1]. Esse líquido iônico tem despontado como um excelente solvente para compostos de metais de transição. Por outro lado, o iodeto de ferro nitrosila $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}]_2$ é um dímero relativamente estável, diamagnético e apolar, ideal para ser estudado em sistemas não-aquosos.

Neste trabalho foi realizado um estudo do comportamento eletroquímico do $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}]_2$ em BMI.PF_6 e identificado seus potenciais de oxi-redução através da técnica de voltametria cíclica.

Resultados e Discussão

O líquido iônico [2] e o complexo metálico [3] foram preparados conforme a literatura. Para realizar o estudo eletroquímico foi utilizado um potenciostato do tipo MQPG-1 da MicroQuímica, o qual foi conectado a uma célula eletroquímica de vidro munida de três eletrodos: o de trabalho um rotatório de carbono vítreo, outro de platina como eletrodo auxiliar e o terceiro de platina usado como quasi-referência (EQRPt). O comportamento eletroquímico do complexo metálico em líquido iônico esta representado na Figura 1.

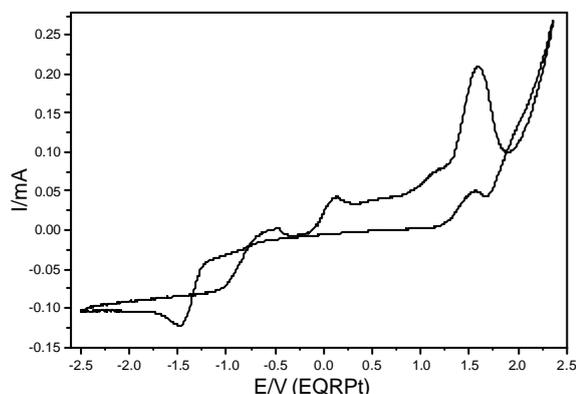


Figura 1. Voltamograma em Carbono vítreo do $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}]_2$ 33,3 mM em BMI.PF_6 a $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ e $\omega = 1000 \text{ rpm}$.

São observadas quatro ondas de oxidação (0,5; 0,1; 1,2 e 1,6 V) e pelo menos duas de redução (1,5 e $-1,5 \text{ V}$). Estes dados estão de acordo com o que foi observado para o composto análogo $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ em THF [4]. Mudando-se as condições experimentais, outras duas ondas de redução são intensificadas em aproximadamente $-1,0$ e $-2,0 \text{ V}$.

As ondas de redução observadas em aproximadamente $-1,0 \text{ V}$ e $-1,5 \text{ V}$ são intensificadas com o aumento da concentração do composto, como pode ser observado na figura 2. Estes picos provavelmente estão associados a primeira e segunda eletro-redução do Fe(III) .

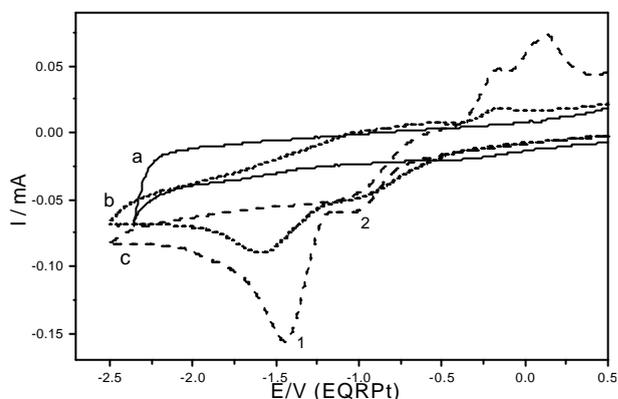


Figura 2. Voltamograma em Carbono vítreo do BMI.PF_6 a $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ e $\omega = 500 \text{ rpm}$: (a) apenas BMI.PF_6 , na presença de $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}]_2$ em (b) 3,3 mM e (c) 33,3 mM.

Conclusões

O iodeto de ferro nitrosila é um composto estável em BMI.PF_6 . Seu comportamento eletroquímico em líquido iônico é peculiar passando por vários estados de oxidação do ferro. Cabe ainda ressaltar que há pelo menos uma eletro-redução reversível para este sistema.

Agradecimentos

FAPDF, PIBIC/CNPq, CNPq/CTPetro, Finatex

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

¹Suarez, P. A. Z.; Dupont, J.; Souza, R. F. de. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3667.

²Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.

³Haymore, B.; Feltham, R. D. *Inorganic Syntheses* **1973**, *15*, 82.

⁴Ballivetskachenko, D.; Riveccie, M.; Elmurr, N. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*:10, 2763.