

Compostos de Vanádio(IV) não-oxo: Correlação entre os potenciais redox e os parâmetros de Hammett

Vitor Correa Weiss(IC)*, Augusto S. Ceccato(PQ), Ademir Neves(PQ)

Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina UFSC – 88040-900, Fpolis-SC, Brasil, *vitorweiss@hotmail.com

Palavras Chave: Parâmetros de Hammett, Complexos Vanádio, Propriedades eletroquímicas.

Introdução

A existência de diferentes estados de oxidação é uma característica importante na química dos metais de transição. O potencial redox de um complexo metálico não depende somente da natureza do íon metálico, a presença de um ligante coordenado ao metal afeta estes potenciais, já que a estabilidade dos complexos pode ser afetada.¹ Uma melhor compreensão dos estudos do efeito eletrônico de grupos substituintes pode ser tomada através da relação de Hammett. Os efeitos eletrônicos podem ser classificados como efeitos de campo ou indutivo (I^+ e I) e efeitos de ressonância (M^+ e M), embora dificilmente sejam avaliados individualmente. Um tratamento quantitativo que reúne o efeito resultante desses dois efeitos pode ser obtido através da relação de Hammett.² Assim apresenta-se aqui a correlação entre os potenciais redox e os parâmetros de Hammett de três complexos de Vanádio(IV) não-oxo que diferem exclusivamente nos substituintes Br, H e CH_3 nas posições *para* ao grupo fenolato.

Resultados e Discussão

Os complexos $\text{V}[\text{BBrTBEN}]$ (1), $\text{V}[\text{BTBEN}]$ (2) e $\text{V}[\text{BMTBEN}]$ (3) foram sintetizados e caracterizados conforme descrição em trabalhos anteriores.^{3,4} Os complexos foram caracterizados eletroquimicamente, apresentando duas ondas *quasi*-reversíveis, atribuídas aos pares redox $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$ e $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$, respectivamente. De acordo com os dados obtidos através dos voltamogramas dos complexos (Tabela 1), pode-se observar que o efeito do grupo substituinte bromo ligado aos fenolatos dos complexos, deslocou o potencial redox para valores menos negativos. Quando o substituinte é o grupo metil é possível observar um deslocamento catódico do potencial redox. Estes resultados estão de acordo com uma variação de densidade eletrônica dos grupos fenolatos sobre o vanádio, provocada pelos grupos substituintes na posição *para* aos átomos de oxigênio fenólicos. O grupo bromo é um grupo que retira a densidade eletrônica sobre o metal facilitando sua redução. O gráfico obtido entre os potenciais redox $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ e os parâmetros de Hammett (Figura 1) demonstraram que as propriedades eletroquímicas dos complexos estudados concordam com a série de Hammett

considerando-se os efeitos eletrônicos dos grupos substituintes Br, H, e CH_3 nas posições *para* ao grupo fenolato.

Tabela 1. Potencial redox e σ_p para os complexos 1, 2 e 3. Velocidade de varredura 200mv.s^{-1} .

Complexo	Substituinte	σ_p	$E_{1/2}(\text{mV vs NHE})$ $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$
1	-Br	0,26	444
2	-H	0,00	315
3	- CH_3	-0,14	238

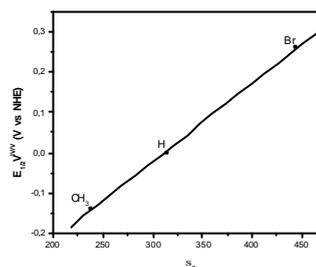


Figura 1. Gráfico dos potenciais de meia onda ($\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$) vs parâmetros de Hammett para os complexos 1, 2 e 3. $R = 0,99964$. Através

Conclusões

Através do gráfico entre os potenciais de meia onda atribuídos ao processo $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{V}^{\text{V}}$ dos complexos 1, 2 e 3 e os parâmetros de Hammett observa-se uma correlação linear de 0,99964, comprovando os efeitos eletrônicos provocados pelos grupos substituintes sobre o centro metálico.

Agradecimentos

DQ-UFSC, CNPq

[1] JONES, C. J. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*. Porto Alegre, Bookman : 92 – 95 (2001).

[2] MARCH, J. *Advanced Organic chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure. 4th Edition* : 273 – 286 (1992).

[3] Weiss, V. C., Anjos, A., Ceccato, A. S., Neves, A. *Síntese e caracterização de um novo complexo mononuclear de Vanádio(IV): modelo para estudo da formação de radicais fenoxil*. XIII Encontro de Química da Região Sul, 2005.

^[4]Weiss, V. C., Xavier, F. R., A., Ceccato, A. S., Neves, A. *Síntese, propriedades eletroquímicas e espectroscópicas de um novo complexo de Vanádio(IV) não-oxo*. XIV SBQSul **2006**.