

## Efeito de comproporcionamento do filme adsorvivo Cu(II)<sub>2</sub>-TSAB sobre eletrodo de carbono vítreo por voltametria linear de pulso diferencial.

Danielle C. Santos (IC), Cibely S. Martin (PG), Marcos F. S. Teixeira (PQ)\*funcao@fct.unesp.br

Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores - Departamento de Física, Biologia e Química (DFQB) – Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) – Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Presidente Prudente/ SP.

Palavras Chave: Complexos Binucleares, Comproporcionamento, Pulso Diferencial

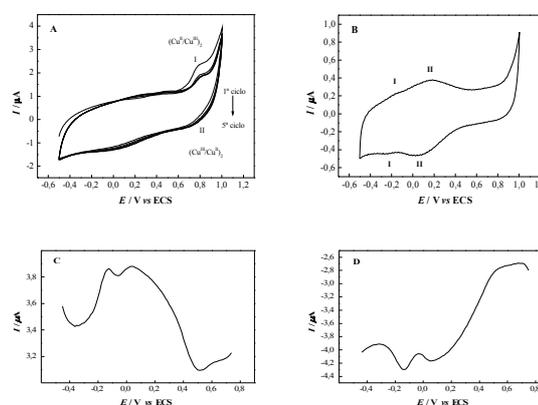
### Introdução

Complexos de metais de transição de valência mista e ligante pontes são de grande interesse para o entendimento dos processos de transferência de elétrons em reações redox<sup>1</sup>. A voltametria linear de pulso diferencial é utilizada no monitoramento das mudanças do potencial dos centros redox induzidas pelas interações intra e intermoleculares desses complexos<sup>2</sup>. O presente trabalho apresenta o estudo do comproporcionamento do filme adsorvivo obtido do complexo *N,N',N'',N'''*-tetrasalicideno - 1,2,4,5 - tetraaminobenzoato binuclear de cobre(II) por voltametria linear de pulso diferencial.

### Resultados e Discussão

A síntese do ligante *N,N',N'',N'''*- tetrasalicideno -1,2,4,5-tetraaminobenzoato (TSAB) foi realizada de conforme descrito na literatura<sup>3</sup>. A incorporação do cátion metálico (Cu<sup>2+</sup>) na estrutura do ligante foi realizada em metanol na proporção de 2:1 (mol/mol) obtendo o complexo binuclear Cu(II)<sub>2</sub>(TSAB). As medidas voltamétricas foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos: fio de platina (Pt) como contra eletrodo, eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e o eletrodo de carbono vítreo (ECV) como eletrodo de trabalho (0,071cm<sup>2</sup>). Para a formação do filme adsorvivo na superfície do ECV foi utilizada uma solução de 1,0 mmol L<sup>-1</sup> complexo Cu(II)<sub>2</sub>TSAB em dimetilformamida/TBAP 0,1 mol L<sup>-1</sup> aplicando 5 ciclos de potenciais com velocidade de 100 mVs<sup>-1</sup> no intervalo de potencial de -0,5 a 1,0 V vs. ECS. As interações eletrônicas (efeito de comproporcionamento) foram investigadas em uma solução aquosa de KCl a 0,5 mol L<sup>-1</sup> com intervalo de potencial de -0,45 a 0,75 V vs. ECS sob atmosfera de N<sub>2</sub>, com pulso de 50 mV a 25 mV s<sup>-1</sup> de velocidade de varredura. O voltamograma cíclico obtido da solução contendo o complexo (Fig. 1A) apresentou um único processo atribuído ao par redox Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>III</sup> (*E*<sub>pa</sub> +0,79 V, *E*<sub>pc</sub> +0,76 V vs. ECS). No entanto, para o eletrodo modificado, dois picos anódicos e dois picos catódicos (Fig 1C e D), foram observados, os quais podem ser atribuídos aos pares redox 2[Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>] cuja a separação desses processos deve-se ao efeito de comproporcionamento do cátion metálico. Esse comportamento foi observado por voltametria cíclica<sup>1</sup> do eletrodo modificado com o complexo, onde os dois processos acoplados de redução observados são: Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> → Cu<sup>II</sup>Cu<sup>I</sup> e Cu<sup>II</sup>Cu<sup>I</sup> →

Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>. A espécie de valência mista é gerada eletroquimicamente por aplicação de potencial, assim a estabilidade desse complexo é determinada pela constante de comproporcionamento (*K*<sub>c</sub>) que é a constante de equilíbrio da reação: Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> + Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup> ⇌ 2 Cu<sup>II</sup>Cu<sup>I</sup>. A intensidade da separação dos *E*<sub>1/2</sub> de cada centro metálico indica o grau de interação do acoplamento eletrônico entre os dois centros metálicos. O filme adsorvivo Cu(II)<sub>2</sub>(TSAB) possui intenso acoplamento ( $\Delta E_{1/2} < 100$  mV) e, portanto, sua interação é forte suficiente para deslocar o equilíbrio da reação no sentido do estado de valência mista. O alto valor de *K*<sub>c</sub>, característico de sistemas fortemente acoplados, indica uma alta estabilidade do complexo no estado de valência mista. O valor de *K*<sub>c</sub>, equivalente a 1,20 x 10<sup>3</sup>, foi calculado para o sistema observado por pulso diferencial. Enquanto por voltametria cíclica, o valor obtido foi equivalente a 1,5 x 10<sup>5</sup>.



**Fig. 1:** Voltamogramas cíclicos obtidos (A) formação do filme adsorvivo em DMF/TBAP, (B) estudo em solução aquosa de KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Voltamograma linear de pulso diferencial para o complexo Cu(II)<sub>2</sub>TSAB em KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Pulso 50 mV. (C): anódico. (D): catódico.

### Conclusões

A técnica de voltametria cíclica permitiu uma maior interação entre os centros metálicos, exibindo maior valor da *K*<sub>c</sub> em relação ao pulso diferencial. Devido a adsorção do complexo na superfície do eletrodo, a técnica de pulso diferencial apresenta um menor valor de *K*<sub>c</sub>.

### Agradecimentos

FAPESP (2010/12524-6)

<sup>1</sup>Martin, C.S.; Santos, D.C.; Teixeira, M.F.S. In: XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011

<sup>2</sup>Wieńickowska, A., Bilewicz, R., Domagała, S., Wozniak, K., Korybut-Daszkiewicz, B., Tomkiewicz, A., Mroziński, J. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 5513.

<sup>3</sup>Espenson, J. H.; Kirker, G. W. *Inorg. Chim. Acta.*, **1980**, *40*, 105.