

Estudo voltamétrico do efeito de comproporcionamento em solução aquosa do complexo [(bipy)Cu- μ -(OH)₂Cu(bipy)]SO₄.

Yan F. Silva (IC), Wesley B. S. Machini (IC), Cibely S. Martin (PG) e Marcos F. S. Teixeira (PQ)*

*funcao@fct.unesp.br

Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores – (GPES) - Departamento de Física, Química e Biologia (DFQB)
Universidade Estadual Paulista (UNESP) – CEP 19.060-900 – Presidente Prudente/SP

Palavras Chave: *comproporcionamento, complexo de cobre.*

Introdução

Complexos de valência mista têm sido amplamente estudados devido suas propriedades de transferência eletrônica inter e/ou intramoleculares. Em geral, esses complexos apresentam comunicação eletrônica entre os centros metálicos, onde a separação de potenciais redox são observados, mesmo em ambientes quimicamente semelhantes. Esse fenômeno é denominado de efeito de comproporcionamento. O objetivo desse trabalho foi analisar o efeito de comproporcionamento do complexo [(bipy)Cu- μ -(OH)₂Cu(bipy)]SO₄ em solução aquosa por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura.

Resultados e Discussão

A síntese do complexo [(bipy)Cu- μ -(OH)₂Cu(bipy)]²⁺ (bipy = 2,2'-biperidina) foi realizado de acordo com os procedimentos descritos na literatura¹. O estudo do efeito de comproporcionamento do complexo em solução aquosa foi realizado por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura (5 a 25 mV s⁻¹). As medidas voltamétricas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho e eletrodo de fio de platina como eletrodo auxiliar, contendo 1,0 mmol L⁻¹ do complexo em 0,5 mol L⁻¹ de NaNO₃. O voltamograma cíclico (Fig.1) para o complexo em solução aquosa apresentou dois picos anódicos e dois picos catódicos, onde os processos observados podem ser atribuídos ao par redox Cu(I)/Cu(II) (I/IV - E_{p/2} = -180 mV e II/III - E_{p/2} = 16 mV vs. ECS. As consideráveis separação de pico anódico e catódico são atribuídos ao efeito de comproporcionamento do cátion metálico. A redução de um centro metálico resulta em uma mudança de densidade eletrônica e, conseqüentemente, ocorre uma alteração no segundo sítio de coordenação, através da ponte de ligação com o ligante, tornando mais difícil uma segunda etapa de redução. Em sistemas envolvendo um elétron a equação para o cálculo da constante de comproporcionamento (K_c) pode ser representada por:

$$K_c = \exp\left(\frac{E_{1/2}}{25,69 \text{ mV}}\right)$$

onde K_c é a constante de comproporcionamento, $\Delta E_{1/2}$ diferença entre os potenciais de meia dos processos redox (mV) e 25,69 mV referente a relação das constantes (F/RT).

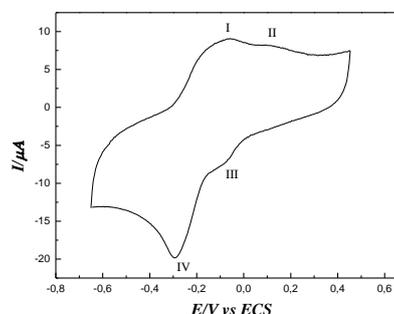


Fig. 1. Voltamograma da cíclico referente a 1,0 mmol L⁻¹ do complexo em solução de NaNO₃ 0,5 mol L⁻¹. Velocidade de varredura 15 mV s⁻¹.

Tabela 1. Valores da constante de comproporcionamento e energia de Gibbs.

Vel. Varredura (mV s ⁻¹)	$\Delta E_{1/2}$ (mV)	K _c (s ⁻¹)	ΔG (Kj/mol)
5	195	1,979 x 10 ³	18,80
15	196	2,058 x 10 ³	18,90
25	124	1,248 x 10 ²	11,95

Analisando os valores de K_c foi possível observar uma diminuição da constante de comproporcionamento em função da velocidade de varredura, cujos valores de K_c observados são atribuídos à sistemas fracamente acoplados, onde quanto menor os valores de K_c, mais fracas são os acoplamentos eletrônicos. Dessa forma, quanto mais rápida a taxa de varredura aplicada ao sistema, mais fraco é o efeito de comproporcionamento com uma menor deslocalização das cargas, onde a transferência eletrônica passa a se manifestar por uma transferência de carga interna do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Para velocidades superiores a 25 mV s⁻¹, o efeito do comproporcionamento não pode ser observado.

Conclusões

O complexo [(bipy)Cu- μ -(OH)₂Cu(bipy)]SO₄ apresentou efeito de comproporcionamento apenas para baixos valores de velocidade de varredura, onde o sistema apresentou constantes de comproporcionamento referente a fracos acoplamentos. Os dados relatados entre os valores das constantes e os perfis voltamétricos foram coerentes para sistemas fracamente acoplados.

Agradecimentos

FAPESP (2010/12524-6)

¹ C.M. Harris; E.Sin; W.R. Walke; P.R.Woollia, Aust J. Chem, 1968, 10
² C.R. Reginaldo; E.T. Henrique, Quim. Nova 2002, 624-638