

## ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS. PARTE VI. OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE DERIVADOS ORGANOCOBALTOGLOXIMATOS. NOTA PRÉVIA.

Assis Vicente BENEDETTI\*  
Eduard Ralf DOCKAL\*\*  
Maristela SATOU MARTINS\*\*\*

**RESUMO:** Neste trabalho, foi estudada a oxidação eletroquímica de organocobaltogloximatos, em dimetilformamida, acetonitrila e carbonato de propileno contendo  $\text{NaClO}_4$  0,5M, sobre Pt a diferentes temperaturas. Os resultados sugerem que o complexo sofre oxidação monoelétrica, a espécie oxidada se decompõe principalmente em solventes fortes coordenantes como dimetilformamida. A velocidade da reação de decomposição da forma oxidada diminui sensivelmente com o aumento da velocidade de varredura do potencial e/ou diminuição da temperatura. Os potenciais de oxidação para o complexo diminuem na seguinte ordem de ligante equatorial:  $\text{DMFG} > \text{DMFG} > \text{DMFG}$ .

**UNTERMOS:** Oxidação eletroquímica de organometálicos; complexos de cobalto.

### INTRODUÇÃO

Os estudos sobre a oxidação eletroquímica de compostos organometálicos do tipo  $\text{IR Co(L) BI}$  e  $\text{IRCo(L)}_2\text{BI}$ , onde R = radical orgânico, L = ligante macrocíclico bi ou tetradentado e B = base de Lewis, se iniciaram em 1971, com alguns derivados (1). Em 1975 se iniciaram estudos sistemáticos sobre a oxidação eletroquímica (2,3), principalmente no Brasil (4-8). O estudo destes compostos é importante porque o centro reativo geralmente é a ligação Co-C, à semelhança do que ocorre com o coenzima  $\text{B}_{12}$ . A espécie oxidada apresenta o elétron desemparelhado preferencialmente localizado sobre o cobalto (9), sendo que para derivados de dimetilgloximato (3) há dúvida sobre quanto a estrutura eletrônica da espécie oxidada se afasta da estrutura limite  $\text{Co(IV)} (d^5)$  para ter contribuição de outra espécie

$\text{ICo(II)-R.I}$ . Nestes derivados, foi observado interação do elétron desemparelhado com os átomos de nitrogênio do ligante equatorial (10).

O processo global de eletrodo para a grande maioria dos compostos é melhor descrito como do tipo ECE e a facilidade de oxidação do derivado de  $\text{Co(II)}$  aumenta com o aumento de densidade de carga sobre o cobalto, a qual é função da natureza dos ligantes axiais e equatorial. Recentemente (8,11), para alguns derivados, (espécie pentacoordenada no estado sólido) foi demonstrado existir uma correlação linear, dentro do erro experimental, entre o  $E_{1/2}(\text{ox})$  e o número de doador de Gutman. BENEDETTI *et alii* (8) mostram também que a velocidade de decomposição da espécie oxidada cresce com o aumento do número de donicidade do solvente.

\* Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP.

\*\* Departamento de Química — UFSCAR — 13.560 — São Carlos — SP.

\*\*\* Aluna de Iniciação a Pesquisa Científica — Instituto de Química — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP.

Neste trabalho estudou-se preliminarmente, a oxidação eletroquímica de complexos do tipo  $[\text{CH}_3\text{Co}(\text{L})_2\text{BI}]$ , onde L = dimetilgliximato, (DMG), difenilgliximato, (DΦG) e p-metóxi-difenilgliximato, (DMΦG), e B = piridina ou  $\text{H}_2\text{O}$  quando L = (DH)<sub>2</sub> e  $\text{H}_2\text{O}$  quando L = DΦG e (DMΦG). A literatura consultada não registra qualquer dado sobre a eletroquímica dos derivados de (DΦG) e (DMΦG).

#### PARTE EXPERIMENTAL

Os solventes N,N-dimetilformamida, (DMF), e acetonitrila, (AN) foram purificados conforme descrito por BENEDETTI *et alii* (12) e o carbonato de propileno (CP), segundo o descrito por BULHÖES & RABOCKAI(13). Perclorato de sódio (Merck, p.a.) utilizado como eletrólito de suporte (0,5M) e nitrato de prata (eletrólito de referência) foram purificados segundo a literatura (12). Os complexos foram preparados pelo procedimento descrito por DOCKAL(14). Nitrogênio (White Martins) foi purificado com solução de metavanadato de amônio (15), seco em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e NaOH em lentilhas, e saturado com a solução de eletrólito de suporte antes de ser borbulhado na célula eletroquímica.

Os eletrodos de referência, Ag/Ag<sup>+</sup> (10<sup>-2</sup>M), NaClO<sub>4</sub> 0,5M, S, onde S = solvente, foram preparados de acordo com o descrito na literatura (12). Como eletrodos de trabalho e auxiliar foram utilizados, respectivamente, um disco plano de Pt (0,18 cm<sup>2</sup>) e um fio de Pt em espiral. Os eletrodos foram colocados numa célula eletroquímica, Metrohm EA-880-TV.

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica e eletrólise a potencial constante foram realizadas num potenciostato e programador descrito na literatura (16) e um potenciostato/galvanostato (mod. FAC-200A) e gerador de funções (FAC-

201), aos quais foi acoplado um registrador X-Y Youston Instrument, mod. 100. As soluções foram termostatizadas com um ultratermostato MLW, mod. MK 70 e foram preparadas e eletrolisadas em atmosfera de N<sub>2</sub> purificado, evitando-se a presença de luz.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A oxidação eletroquímica de complexos do tipo  $[\text{CH}_3\text{Co}(\text{L})_2\text{BI}]$  com L = DMG, DΦG, DMΦG e B = H<sub>2</sub>O ou py, foi estudada preliminarmente em DMF, AN e CP contendo NaClO<sub>4</sub> 0,5M, sobre o eletrodo de Pt, no intervalo de +25 a -25°C.

A Fig. 1 mostra os voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente a diferentes velocidades de varredura do potencial, v, e diferentes solventes. No intervalo de potenciais estudado neste trabalho observa-se um pico anódico e o seu correspondente catódico somente é observado em acetonitrila e principalmente em carbonato de propileno. Em dimetilformamida os picos são mal definidos, principalmente o pico de corrente catódica que normalmente não aparece, mesmo diminuindo a temperatura.

O abaixamento da temperatura e/ou o aumento da velocidade de varredura faz com que a razão entre as correntes de pico catódico e anódico,  $I_p^c/I_p^a$ , cresçam em direção à unidade principalmente em CP e AN. Verifica-se portanto, que a espécie oxidada é instável e sofre decomposição, possivelmente assistida pelo solvente. Outro resultado que corrobora a afirmativa anterior é o comportamento da função corrente ( $I_p^a \cdot v^{-1/2} \text{ C}^{-1/2}$ ) que diminui com o aumento da velocidade de varredura até um valor aproximadamente constante (v. Fig. 2). A diminuição da temperatura conduz a resultados semelhantes aos observados com o aumento de v. Observa-se também, que em AN e CP a separação entre os potenciais de pico anódico e catódico

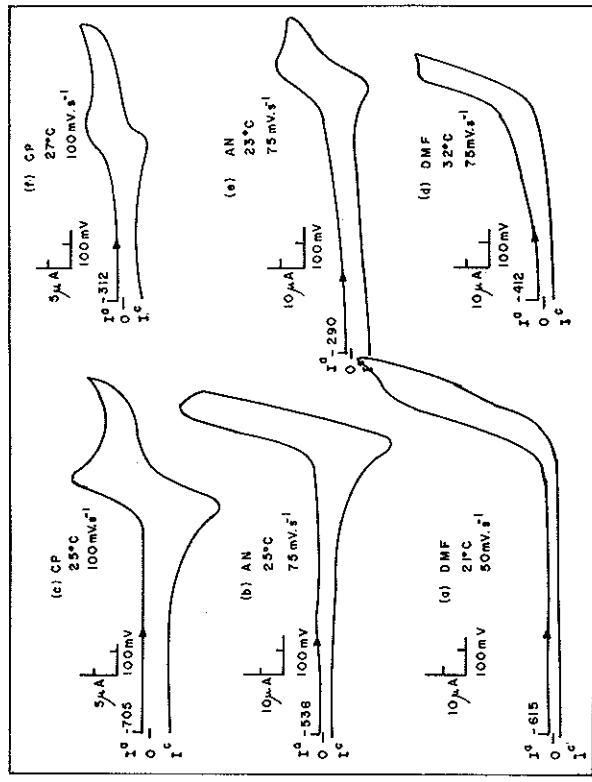


FIG. 1 — Voltamogramas cíclicos para dois compostos: (a), (b), (c) |  $\text{CH}_3\text{Co}(\text{DMG})_2\text{py}$  e (d), (e), (f) |  $\text{CH}_3\text{Co}(\text{D}\Phi\text{G})_2\text{H}_2\text{O}$ . Concentração = 1 mM, potencial em mV vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $10^{-3}\text{M}$ ).

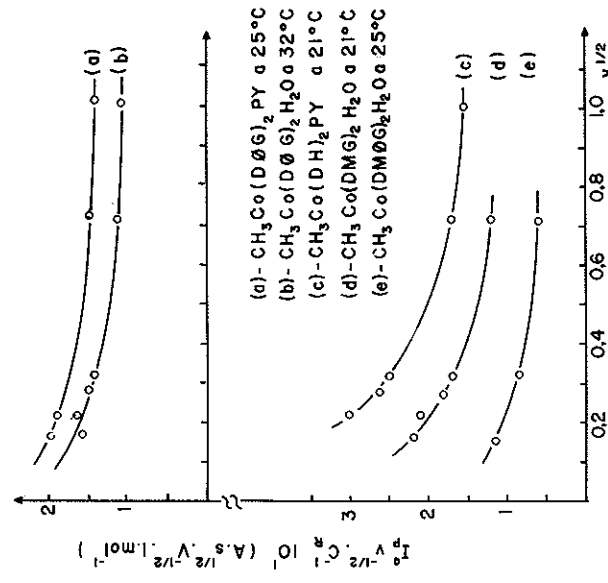


FIG. 2 — Gráfico de  $I_p^a \cdot v^{-1/2}$  (A s<sup>-1/2</sup>) vs  $v^{1/2}$  (V s<sup>-1</sup>)<sup>1/2</sup> para soluções 1mM de diferentes compostos em DMF contendo NaClO<sub>4</sub> 0,5M, a diferentes temperaturas.

co é cerca de 80 e 65 mV, respectivamente. A eletrólise no potencial de pico anódico feita para um composto, mostrou que a oxidação de um mol de complexo consome cerca de 1,9 Faradays.

Todos estes dados sugerem que:

a) a primeira etapa da oxidação eletroquímica seja monoelétrica; b) o produto da oxidação eletroquímica é instável, principalmente em DMF e provavelmente eletroativo num intervalo de potenciais maior que o estudado; c) a reação química de decomposição da espécie oxidada em AN e CP, tem sua velocidade sensivelmente diminuída com o aumento de  $v$  e/ou diminuição da temperatura. Isto reforça a hipótese de que a decomposição desta espécie é assistida pelo solvente, pois solventes com baixo poder doador, ou seja, número de doicidade menor devem ter menos influências sobre esse processo. Existem evidências também, que a decomposição da espécie

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{Co}(\text{DMG})_2\text{H}_2]^{0+}$ , a  $-20^\circ\text{C}$ , ocorre por mecanismo diferente do sugerido em meio ambiente (3).

Observou-se em todos os solventes que a oxidação do complexo torna-se mais fácil (ocorre a potenciais menores) quando B é piridina (py) comparado a  $\text{H}_2\text{O}$ , o que é esperado em função do poder doador destes ligantes. Comparando-se os ligantes equatoriais, convertendo os potenciais na escala do ferroceno (17), a facilidade de oxidação aumenta no sentido  $\text{D}\Phi\text{G} > \text{DM}\Phi\text{G} > \text{DMG}$ , o que concorda que o aumento do poder doador do ligante equatorial, nestes complexos, se reflete num aumento de densidade de carga sobre o metal diminuindo o potencial de oxidação do complexo.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Proc. n.º 40.0414/84-QU e 300967/83) pelo suporte financeiro ao trabalho.

BENEDETTI, A. V. *et alii* — Electrochemistry of organometallic compounds. Part VI. Electrochemical oxidation of derivatives of organocobaltgloximatos. Preliminary report. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 10:23-27, 1985.

KEY-WORDS: Electrochemical oxidation of organometallic compounds; cobalt complexes.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COSTA, G. — *Pure Appl. Chem.*, 1972, 30, 335; COSTA, G.; PUXEDDU, A. & REISENHOFER, E. — *J. Chem. Soc. Dalton*, 1972, 1519.
2. LEVITIN, I.Y.; SIGAN, A.L. & VOL'PIN, M.E. — *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1975, 469.
3. HALPERN, J.; CHAN, M.S.; HANSON, J.; ROCHE, T.S. & TOPICH, J.A. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 1606.
4. CHUM, H.L.; DOCKAL, E.R. & RABOCKAI, T. — *J. Electroanal. Chem.*, 1975, 63, 197.
5. CHUM, H.L.; ROBOCKAI, T.; DOCKAL, E.R. & BENEDETTI, A.V. — *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 98, 283.
6. BENEDETTI, A.V.; DOCKAL, E.R.; CHUM, H.L. & RABOCKAI, T. — *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 133, 45.
7. BENEDETTI, A.V.; DOCKAL, E.R.; CHUM, H.L. & RABOCKAI, T. — *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 142, 191.
8. BENEDETTI, A.V.; CILENSE, M.; DOCKAL, E.R.; BORIN, A.C. & RABOCKAI, T. — *Z. Phys. Chem.* (submitted for publication em 1985).
9. NIKITAEVA, G.A.; NIKITAEV, A.T.; ZARMAEV, K.I.; LIGAN, A.L.; LEVITIN, I.Y. & VOL'PIN, M.E. — *J. Struct. Chem.*, 1978, 19, 243.
10. HALPERN, J.; TOPICH, J.A. & ZARMAEV, K.I. — *Inorg. Chim. Acta*, 1976, 20, L21.
11. REISENHOFER, E. & COSTA, G. — *Inorg. Chim. Acta*, 1981, 49, 121.
12. BENEDETTI, A.V.; FUGIVARA, C.S.; CILENSE, M. & RABOCKAI, T. — *Anal.*

*Letts.*, 1983, 16, 1357.

13. BULHÖES, L.O.S. & RABOCKAI, T. — *An Acad. Brasil. Cienc.* 1982, 54, 53.
14. DOCKAL, E.R. — *Relatório do CNPq*, 1980.
15. MEITES, L. — *Polarographic techniques*. New York, Interscience, 1965.
16. CHIERICE, G.O. & SILVA, R.P. — Sistema para voltametria cíclica. Publicação IEA n.º 360, 1974.
17. BENEDETTI, A.V. — *Ecl. Quím.*, 1984, 9, 13-21.

Recebido em 25.2.85.