



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DE COMPOSTOS DO
TIPO MELEN/MELOFEN E ALGUNS DE SEUS
COMPLEXOS**

Dayvison Ribeiro Rodrigues

João Pessoa – PB – Brasil

Fevereiro/2014



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO ELETROQUÍMICO DE COMPOSTOS DO TIPO MELEN/MELOFEN E ALGUNS DE SEUS COMPLEXOS

Dayvison Ribeiro Rodrigues*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos

Co-orientador: Prof. Dr. Jailton de Souza Ferrari

*** Bolsista da Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior**

João Pessoa – PB – Brasil

Fevereiro/2014

R696e Rodrigues, Dayvison Ribeiro.

*Estudo eletroquímico de compostos do tipo
melen/melofen e alguns de seus complexos /
Dayvison Ribeiro Rodrigues.-- João Pessoa, 2014.
102f. : il.*

Orientador: Sherlan Guimarães Lemos

Coorientador: Jailton de Souza Ferrari

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN

**Estudo Eletroquímico de Compostos do Tipo Melen/Melofen e
Alguns de seus Complexos.**

Dissertação de Mestrado de Dayvison Ribeiro Rodrigues aprovada
pela banca examinadora em 07 de março de 2014:



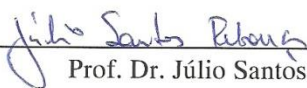
Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Jailton de Souza Ferrari
2º. Orientador



Prof. Dr. Willame Farias Ribeiro
Examinador



Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças
Examinador

À minha família que
sempre me apoiou e
esteve ao meu lado em
todos os momentos,
fossem eles felizes ou não.
A eles, DEDICO

AGRADECIMENTOS

- A Deus pelo dom da vida e pela força concedida a mim para a realização de mais um projeto de vida.
- Aos meus pais Francisco e Gláucia, meus irmãos Sara e David e minha noiva Luana. Grato pelo amor, incentivo, compreensão e principalmente a amizade de vocês para comigo.
- Aos professores Dr. Sherlan Guimarães Lemos (UFPB) e o Dr. Jailton de Souza Ferrari (UFBA), orientador e co-orientador, respectivamente. Muito obrigado por terem me ajudado a melhorar como pesquisador e pessoa através do compartilhamento de seus conhecimentos.
- Aos professores Dr. Júlio Santos Rebouças (UFPB) e o Dr. Luciano Farias de Almeida (UFPB), pelas valiosas contribuições na pré-banca de mestrado.
- Aos amigos de laboratório e grupo de pesquisa (LAQA, LEQA, LCCQS), em especial aos mestrandos Ivson de Carvalho Nino e Rômulo Severo Sampaio (UFPB) pelo companheirismo e pela ajuda na realização dos trabalhos de pesquisa.
- Aos Professores. Dr. Júlio Santos Rebouças e Jailton de Souza Ferrari e ao Doutorando Rômulo Severo Sampaio, ambos do DQ-UFPB, pela síntese e doação dos compostos aqui estudados.
- Aos mestrandos Ivson, Rômulo, Clarissa, Gabriela, Israel, Cleilson (tutú), Jefferson, Sófacles, Eduardo, Inakã, Marcelinho, Stéfani, Adenilton, Maurício, Jefferson, Urão e todos os demais pela amizade.
- Ao mestrando Israel Ferreira (UFPB) por seu auxílio na destilação.
- Ao Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos pela paciência e a oportunidade concedida desde a iniciação científica.
- Ao CNPq pelo auxílio financeiro.
- Ao REUNI e a CAPES pela bolsa concedida.

“Ouça conselhos e aceite instruções,
e acabará sendo sábio.”

(Provérbios 19:20)

RESUMO

Recentemente, novos compostos do tipo base de Schiff, análogos estruturais aos clássicos salens e salofens, foram obtidos a partir da condensação do ácido de Meldrum (ou seus derivados) com uma diamina (etilenodiamina ou *orto*-fenilenodiamina), fornecendo compostos denominados melens ou melofens. Os melofens têm sido utilizados como ligantes a fim de formar complexos metálicos análogos aos salofens, visando sua aplicação em catálise biomimética. Neste trabalho é apresentada a caracterização eletroquímica de quatro ligantes (H_2melen , H_2Cy_2melen , $H_2melofen$ e $H_2Cy_2melofen$) e dois complexos ($Mn^{II}(Cy_2melofen)$ e $Ni^{II}(melofen)$) em meio aprótico (DMF), empregando carbono vítreo como eletrodo de trabalho, mediante a aplicação de técnicas voltamétricas. O H_2melen e o H_2Cy_2melen apresentaram comportamentos semelhantes exibindo uma redução irreversível envolvendo um elétron ($1e^-$). O mecanismo proposto para esses compostos envolve uma etapa de dimerização. O $H_2melofen$ e o $H_2Cy_2melofen$ apresentaram comportamentos semelhantes exibindo duas reduções e duas oxidações irreversíveis, onde em um dos processos ocorre adsorção do reagente e do produto. O complexo $Mn^{II}(Cy_2melofen)$ apresentou um único processo redox quase-reversível centrado no metal Mn^{III}/Mn^{II} , o qual envolve $1e^-$. O $Ni^{II}(melofen)$ apresentou quatro processos, sendo um quase-reversível ($1e^-$) e os demais irreversíveis envolvendo um total de $5e^-$. Todos os potenciais foram corrigidos frente o par redox do ferroceno (Fc/Fc^+), e o efeito da adição de ácidos e bases ao meio é discutido.

Palavras Chave: Caracterização eletroquímica, base de Schiff, melens, melofens, $Mn^{II}(Cy_2melofen)$ e $Ni^{II}(melofen)$.

ABSTRACT

Recently there have arisen new compounds of Schiff base type synthesized from the condensation of Meldrum's acid (or its derivatives) with a diamine (ethylenediamine or *o*-phenylenediamine) providing compounds classified as melens or melophens, which are structural analogues to the classical salens and salophens. The melophens have been used as ligands to form metal complexes analogous to salophens aiming its application in biomimetic catalysis. Herein, we describe the voltammetric electrochemical characterization to four ligands (H_2melen , $\text{H}_2\text{Cy}_2\text{melen}$, $\text{H}_2\text{melophen}$ and $\text{H}_2\text{Cy}_2\text{melophen}$) and two complexes ($\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Cy}_2\text{melofen})$ and $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{melophen})$) on aprotic medium (DMF) using glassy carbon electrode work, and $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ (0,1 mol·L⁻¹ TBAP, 10 mmol AgNO_3) as reference electrode. The H_2melen and $\text{H}_2\text{Cy}_2\text{melen}$ behaved similarly showing an irreversible one electron reduction process (1e^-). The proposed mechanism for those compounds involves a step dimerization. The $\text{H}_2\text{melophen}$ and $\text{H}_2\text{Cy}_2\text{melophen}$ demonstrated similar behavior showing two reductions and two irreversible oxidations, where one of the processes is adsorption of reactant and product. The $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Cy}_2\text{melophen})$ complex showed a single quasi-reversible redox process centered on the metal $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$, which involves the transfer of one electron. The $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{melophen})$ presented four cases, being a quasi-reversible (1e^-) and the others irreversible processes involving a total of 5 electrons. All potentials were corrected across the redox couple of ferrocene (Fc/Fc^+), and the effect of addition of acids and bases in the medium is discussed.

Keywords: Electrochemistry characterization, Schiff base, melens, melophens, $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Cy}_2\text{melophen})$ and $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{melophen})$.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação das estruturas químicas do H ₂ salen (a) e do H ₂ salofen (b).	22
Figura 2 - Representação das estruturas químicas dos melens (H ₂ melen e H ₂ Cy ₂ melen) e melofens (H ₂ melofen e H ₂ Cy ₂ melofen).	23
Figura 3 - Representação da formação da azometina após metalação do H ₂ melofen pelo Ni ou Mn.	24
Figura 4 - Representação de um voltamograma cíclico resultante da aplicação de uma rampa triangular de potencial. As siglas E (potencial), t (tempo), p _a (pico anódico) e p _c (pico catódico) são mostradas na figura.	28
Figura 5 - (a) Rampa de aplicação dos pulsos de potenciais e (b) uma representação de um voltamograma de pulso diferencial resultante dessa rampa (Adaptado de WANG, 2000).	30
Figura 6 - Forma de aplicação da onda quadrada e os principais parâmetros. ΔE _p : amplitude do pulso; ΔE _s : incremento de potencial; I _d : corrente direta; I _i : corrente inversa.	32
Figura 7 - Representação de voltamogramas de onda quadrada referentes a um processo reversível (a), quase-reversível (b) e irreversível (c).	33
Figura 8 - Voltamograma cíclico do H ₂ salofen em solução de 0,1 mol L ⁻¹ de TBAP (DMF) usando eletrodo de mercúrio. ν = 0,2 V s ⁻¹ . Fonte: ISSE <i>et al.</i> , 1997.	36
Figura 9 - Estrutura química da espécie tetrahydroquinoxalina H ₄ P formada no pico A da redução do H ₂ salofen.	37
Figura 10 - Voltamogramas cíclicos do H ₂ salen em solução de 0,1 mol L ⁻¹ de TBAP (DMF) usando eletrodo de mercúrio (a) com adição 2 equivalentes de ácido e (b) adição sequencial de 1 e 2 equivalentes de Bu ₄ NOH. ν = 0,2 V s ⁻¹ . Fonte: ISSE <i>et al.</i> , 1997.	38

Figura 11 - Voltamogramas cíclicos de uma solução de 1 mmol L ⁻¹ de H ₂ melofen em 0,1 mol L ⁻¹ de TBAP (DMF) usando: a) eletrodo de pasta de carbono; b) eletrodo de ouro; c) eletrodo de gota pendente de mercúrio; d) eletrodo de carbono vítreo. Preto: voltamograma do eletrólito de suporte. Vermelho: voltamograma do eletrólito de suporte mais o H ₂ melofen.	43
Figura 12 - Voltamogramas cíclicos das soluções do eletrólito de suporte (preto), e após a adição de 1 mmol L ⁻¹ de H ₂ melen (azul), seguida da adição de um equivalente de ácido acético (vermelho). $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	44
Figura 13 – Relação entre i_p e $\nu^{1/2}$ referente à redução do H ₂ melen.	45
Figura 14 - Relação entre E_p e $\log \nu$ para o pico de redução do H ₂ melen.	46
Figura 15 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de ν referente à redução do H ₂ melen.	46
Figura 16 – Relação entre i_p e $\nu^{1/2}$ para o pico de redução do H ₂ melen após adição de um equivalente de ácido.	47
Figura 17 - Comportamento de E_p em função de $\log \nu$ relativo à redução do H ₂ melen após adição de um equivalente de ácido.....	48
Figura 18 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de ν para a redução do H ₂ melen após adição de um equivalente de ácido.....	49
Figura 19 - Voltamogramas de pulso diferencial referentes à redução do H ₂ melen antes (preto) e após a adição de 1 (vermelho), 2 (azul) e 4 (verde) equivalentes ácidos, ou 1 equivalente de base (magenta).	50
Figura 20 - Representação do H ₂ melen e algumas de suas várias conformações dando ênfase na ligação de hidrogênio intramolecular (vermelho). a: forma ceto-enamina; b: forma enol-imina.....	51
Figura 21 - Esquema das etapas envolvidas na possível dimerização do H ₂ melen iniciado com uma transferência eletrônica (TE) seguida por uma transferência de próton intramolecular (TP).	53

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos das soluções do eletrólito de suporte (preto), e após a adição de 1 mmol L ⁻¹ de H ₂ Cy ₂ melen (azul), seguida de um equivalente de ácido acético (vermelho). $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	54
Figura 23 - Relação entre i_p e $\nu^{1/2}$ referente à redução do H ₂ Cy ₂ melen.	55
Figura 24 - Relação entre E_p e $\log \nu$ para o pico de redução do H ₂ Cy ₂ melen.	56
Figura 25 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de ν referente à redução do H ₂ Cy ₂ melen.	56
Figura 26 - Voltamogramas de pulso diferencial referente à redução do H ₂ Cy ₂ melen antes (preto) e após a adição de um equivalente ácido (azul).	57
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos das soluções do eletrólito de suporte (preto), e do eletrólito contendo 1 mmol L ⁻¹ do H ₂ melofen (azul). $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	58
Figura 28 - Relação entre i_p e $\nu^{1/2}$ referente ao pico B do H ₂ melofen.	59
Figura 29 - Comportamento do i_p em função de $\log \nu$ relativo ao pico B do H ₂ melofen.	60
Figura 30 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de ν relativa ao pico B do H ₂ melofen.	60
Figura 31 - Relação entre i_p e $\nu^{1/2}$ referente ao pico D do H ₂ melofen.	61
Figura 32 - Comportamento de i_p em função de $\log \nu$ relativo ao pico D do H ₂ melofen.	62
Figura 33 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de ν relativo ao pico D do H ₂ melofen.	62
Figura 34 - Relação entre i_p vs. $\nu^{1/2}$ (vermelho) e i_p vs. ν (azul) relativas ao processo A do H ₂ melofen.	64

Figura 35 - Voltamogramas cíclicos registrados consecutivamente dando ênfase na queda de corrente entre a 1 ^o e 2 ^o varredura num possível processo adsorptivo no pico A do H ₂ melofen.	64
Figura 36 - Comportamento do logaritmo de i_p em função do logaritmo de v relativo ao pico A do H ₂ melofen.	65
Figura 37 - Comportamento independente entre E_p e o logaritmo de v relativa ao processo de redução A do H ₂ melofen.....	65
Figura 38 - Comportamento do parâmetro $E_p-E_{p1/2}$ em função da v relativa ao processo de redução A do H ₂ melofen.	66
Figura 39 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativa ao processo C do H ₂ melofen.	67
Figura 40 - Comportamento independente entre E_p e o logaritmo de v relativa ao processo de oxidação C do H ₂ melofen.	67
Figura 41 - Comportamento do parâmetro $E_p-E_{p1/2}$ em função de v relativa ao processo de oxidação C do H ₂ melofen.....	68
Figura 42 - Voltamogramas de onda quadrada relativos ao processo A/C do H ₂ melofen obtidos mediante varredura no sentido positivo de potencial usando as seguintes frequências: 60 (preto), 120 (azul) e 180 Hz (verde). $\Delta E_p = 30$ mV e $\Delta E_s = 2$ mV	69
Figura 43 - Relação entre i_p vs. $f^{1/2}$ relativa ao processo A do H ₂ melofen encontrado na voltametria de onda quadrada.....	70
Figura 44 - Relação independente entre E_p e o logaritmo de f relativo ao processo A do H ₂ melofen encontrado por voltametria de onda quadrada.	70
Figura 45 - Relação independente entre $\Delta E_{p1/2}$ e f relativa ao processo A do H ₂ melofen encontrado por voltametria de onda quadrada.....	71
Figura 46 - Comparação entre o potencial do pico C da voltametria cíclica (preto) com o potencial do pico sobreposto ao pico A na componente direta da voltametria de onda quadrada.	71

Figura 47 - Voltamogramas de onda quadrada relativos ao processo A/C do H ₂ melofen obtidos mediante varredura no sentido negativo de potencial usando frequências entre 30 e 270 Hz. $\Delta E_p=30$ mV, $\Delta E_s = 2$ mV.	72
Figura 48 - Voltamogramas cíclicos referentes ao H ₂ melofen (preto) com 1 (vermelho) e quatro equivalentes de ácido (azul).	73
Figura 49 - Voltamogramas de pulso diferencial referentes ao H ₂ melofen (preto) com 1 equivalente de ácido (vermelho) ou base (azul).	73
Figura 50 - Voltamograma cíclico da solução contendo 0,1 mol L ⁻¹ de TBAP em DMF (preto) com 1 mmol L ⁻¹ do H ₂ Cy ₂ melofen (azul). $v=0,1$ V s ⁻¹	75
Figura 51 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativa ao processo A do H ₂ Cy ₂ melofen.....	75
Figura 52 - Comportamento do parâmetro $E_p-E_{p1/2}$ em função de v relativa ao processo A do H ₂ Cy ₂ melofen.....	76
Figura 53 - Comportamento entre E_p vs. logaritmo de v relativo ao processo A do H ₂ Cy ₂ melofen.	76
Figura 54 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativo ao processo B do H ₂ Cy ₂ melofen.....	77
Figura 55 - Comportamento do parâmetro $E_p-E_{p1/2}$ em função de v relativo ao processo B do H ₂ Cy ₂ melofen.....	78
Figura 56 - Relação entre E_p e o logaritmo de v relativo ao processo B do H ₂ Cy ₂ melofen.....	78
Figura 57 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativo ao processo C do H ₂ Cy ₂ melofen.....	79
Figura 58 - Comportamento do parâmetro $E_p-E_{p1/2}$ em função de v relativo ao processo C do H ₂ Cy ₂ melofen.....	80
Figura 59 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativo ao processo D do H ₂ Cy ₂ melofen.....	81

Figura 60 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de v relativo ao processo D do H_2Cy_2 melofen.	81
Figura 61 - Voltamogramas cíclicos das soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAP em DMF com 1 mmol L^{-1} do H_2Cy_2 melofen (preto) ou do $Mn^{II}(Cy_2\text{melofen})$ (vermelho). $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	83
Figura 62 - Voltamogramas cíclicos da solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAP em DMF com 1 mmol L^{-1} do $Mn^{II}(Cy_2\text{melofen})$ registrados em várias velocidades.....	83
Figura 63 - Relação entre i_p catódica (azul) e anódica (vermelho) em função de $v^{1/2}$ relativo ao processo do $Mn^{II}(Cy_2\text{melofen})$	84
Figura 64 - Relação entre i_p anódica e catódica encontrada para o processo no $Mn^{II}(Cy_2\text{melofen})$	85
Figura 65 - Comportamento dependente entre o parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ e v relativo ao processo no $Mn^{II}(Cy_2\text{melofen})$	85
Figura 66 - Comportamento dependente entre E_p e o logaritmo de v relativo ao processo no $Mn^{II}(Cy_2\text{melofen})$	86
Figura 67 - Voltamogramas cíclicos de soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAP em DMF com 1 mmol L^{-1} de H_2 melofen (preto) ou $Ni^{II}(\text{melofen})$ (azul). $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	87
Figura 68 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativo ao processo a'/a'' do $Ni^{II}(\text{melofen})$	88
Figura 69 - Comportamento dependente entre o parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ e v relativo ao processo a'/a'' do $Ni^{II}(\text{melofen})$	89
Figura 70 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativo ao processo b do $Ni^{II}(\text{melofen})$	90
Figura 71 - Comportamento independente entre o parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ e v relativo ao processo b do $Ni^{II}(\text{melofen})$	90

Figura 72 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativo ao processo c do $Ni^{II}(\text{melofen})$	92
Figura 73 - Comportamento dependente entre o parâmetro $E_p-E_{p1/2}$ e v relativo ao processo c do $Ni^{II}(\text{melofen})$	92
Figura 74 - Voltamograma cíclico do $Ni^{II}(\text{melofen})$ com ênfase no processo quase-reversível c.	93
Figura 75 - Ajuste linear entre o parâmetro $E_p-E_{p1/2}$ e o logaritmo (base 100) de v relativo ao processo quase-reversível c.	93
Figura 76 - Voltamograma de pulso diferencial referente aos processos do $Ni^{II}(\text{melofen})$	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de caracterização de respostas voltamétricas cíclicas para uma reação de eletrodo simples. Fonte: BOMTEMPELLI; TONIOLO, 2009.....	29
Tabela 2 - Testes de diagnósticos em processo redox utilizando a voltametria de onda quadrada. Fonte: Ribeiro, 2012.....	34
Tabela 3 - Resumo dos principais parâmetros encontrados no presente estudo.	96

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

ΔE_p	Amplitude de pulso
ΔE_s	Incremento de potencial
E_p	Potencial de pico
f	Frequência de aplicação de pulso da voltametria de onda quadrada
I_d	Corrente direta
I_i	Corrente inversa
i_{pa}	Corrente de pico anódica
i_{pc}	Corrente de pico catódica
IUPAC	(do inglês: International Union of Pure and Applied Chemistry)
v	Velocidade de varredura
$v^{1/2}$	Raiz quadrada da velocidade de varredura
n	Número de elétrons
α	Coeficiente de transferência eletrônico
$\Delta E_{p1/2}$	Largura de pico a meia altura na voltametria de onda quadrada
$f^{1/2}$	Raiz quadrada da frequência
$W_{1/2}$	Largura de pico a meia altura na voltametria de pulso diferencial
D_o	Coeficiente de difusão
C_o	Concentração da espécie na solução

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 Objetvos	26
1.1.2 Objetivo geral.....	26
1.1.2 Objetivos específicos	26
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1 Técnicas voltamétricas	27
2.1.1 Voltametria cíclica	27
2.1.2 Voltametria de pulso diferencial	30
2.1.3 Voltametria de onda quadrada	31
2.2 Comportamento eletroquímico dos salens e salofens.....	34
3 METODOLOGIA.....	39
3.1 Reagentes	39
3.2 Instrumentação.....	39
3.3. Procedimento experimental	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Escolha do eletrodo de trabalho	42
4.2 Estudo eletroquímico	44
4.2.1 H ₂ melen.....	44
4.2.2 H ₂ Cy ₂ melen	54
4.2.3 H ₂ melofen	57
4.2.4 H ₂ Cy ₂ melofen	74
4.2.5 Mn ^{II} (Cy ₂ Melofen).....	82
4.2.6 Ni ^{II} (Melofen).....	87

5 CONCLUSÕES.....	96
REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

As bases de Schiff constituem uma classe de compostos que desempenha importantes funções dentro das mais diversas áreas da química e afins. Tais compostos e, principalmente, seus complexos apresentam em comum a função imina, um responsável direto pelas maiorias de suas propriedades catalíticas e, conseqüentemente, pelo interesse na aplicação desses compostos (SILVA *et al.*, 2011).

Para ser classificado como uma base de Schiff, o composto deve obrigatoriamente apresentar o grupo funcional imina, especificamente azometina, que é a dupla ligação entre carbono e nitrogênio, onde a terceira ligação química do nitrogênio deve ser realizada com um grupo alquil ou aril (MOSS *et al.*, 1995).

A condensação da etilenodiamina (ou derivado) com salicilaldeído leva à formação de uma base de Schiff que possui um arranjo estrutural em que dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio estão disponíveis para quelação (COSTAMAGNA *et al.*, 1992). Estes compostos são conhecidos comumente como ligantes do tipo salen, contração que remete aos compostos salicilaldeído e etilenodiamina (Figura 1). Quando a *orto*-fenilenodiamina é empregada, o composto pode ser denominado salofen (Figura 1). Poucas aplicações empregando diretamente tais compostos são encontradas na literatura. Contudo, seus complexos são usados nas mais variadas finalidades (ESTEVES *et al.*, 2013; GALLONI *et al.*, 2014; VENKATARAMANAN *et al.*, 2005; MIYASAKA *et al.* 2007). De uma forma geral, a maioria dos complexos de bases de Schiff apresenta como ponto em comum: uma alta atividade catalítica, principalmente os salens e seus derivados (GUPTA; SUTAR, 2008).

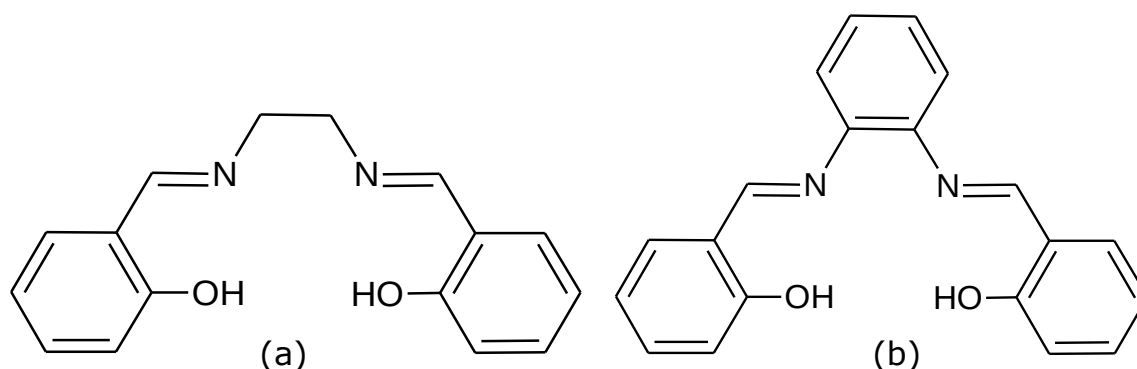


Figura 1 - Representação das estruturas químicas do H₂salen (a) e do H₂salofen (b).

Em 2002, uma série de compostos foi sintetizada mediante condensação entre o ácido de Meldrum e a *orto*-fenilenodiamina, ou alguns de seus derivados (GRAF *et al.*, 2002), estando entre eles o composto que veio a ser denominado H₂melofen (Figura 2). Essa série de compostos deu origem a uma nova classe de complexos denominada complexos de melen, uma alusão aos respectivos complexos de salen (MONTALBAN *et al.*, 2010). No entanto, o termo melen resultante da condensação entre a abreviação 'mel' (referente ao ácido de Meldrum) e 'en' (sigla relacionada à etilenodiamina) foi atribuído incorretamente, visto que tais complexos foram derivados da *orto*-fenilenodiamina. O H₂melen propriamente dito só veio a ser sintetizado em 2013 quando SAMPAIO e colaboradores (SAMPALIO, 2013) condensaram o ácido de Meldrum com a 1,2 etilenodiamina. Juntamente com o H₂melen (Figura 2), dois novos compostos foram sintetizados: os produtos das reações entre o derivado cicloexil do ácido de Meldrum com a 1,2 etilenodiamina (denominado H₂Cy₂melen) ou com a *orto*-fenilenodiamina (denominado H₂Cy₂melofen), ambos representados na Figura 2. Em conjunto com os compostos chamados de melofens (H₂melofen e H₂Cy₂melofen), foram sintetizados os seus respectivos complexos de manganês (SAMPALIO, 2013).

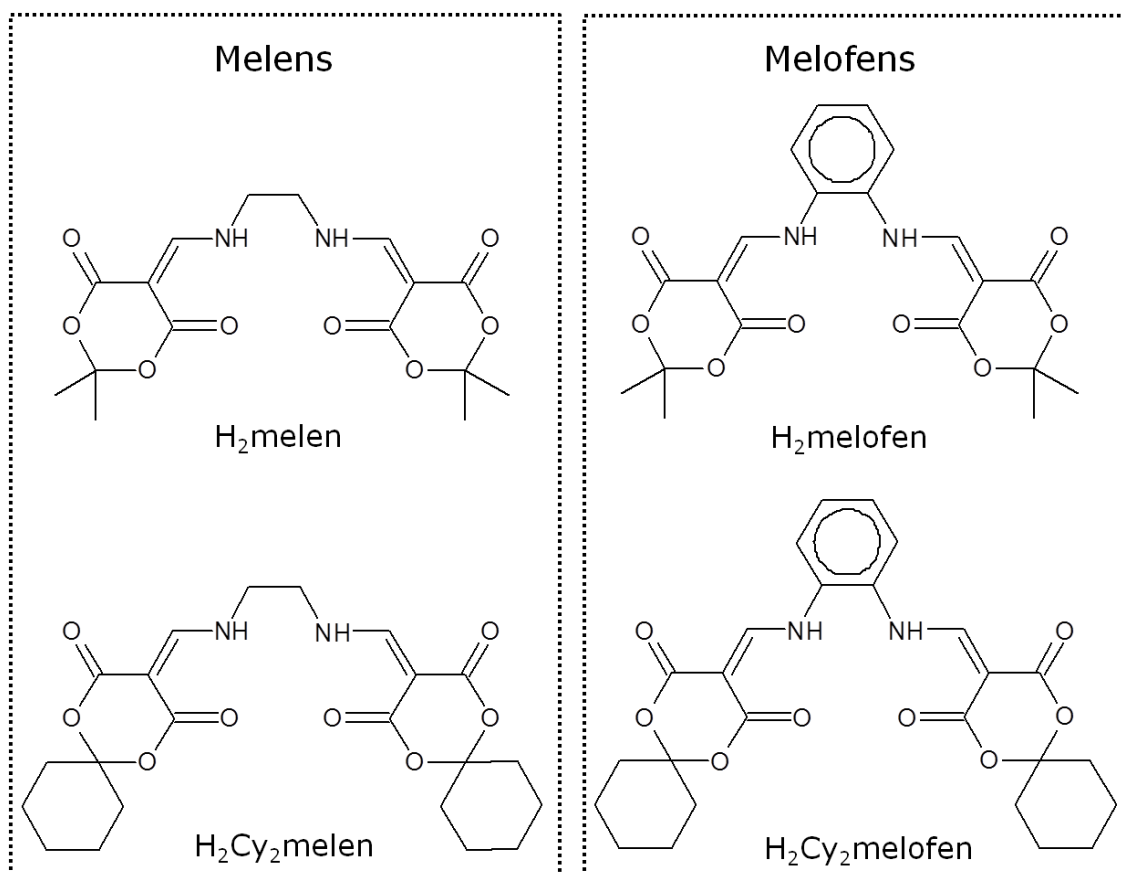


Figura 2 - Representação das estruturas químicas dos melens (H₂melen e H₂Cy₂melen) e melofens (H₂melofen e H₂Cy₂melofen).

Diferentemente dos salens e salofens, os melens e melofens não são classificados como bases de Schiff, visto que suas estruturas não apresentam o grupo azometina. No entanto, os complexos com melofens obtidos até então (complexos de Ni e Mn) apresentam o grupo azometina em suas estruturas, caracterizando-os como bases de Schiff (MONTALBAN *et al.*, 2010). A Figura 3 exibe a formação da azometina apresentada pelos melofens.

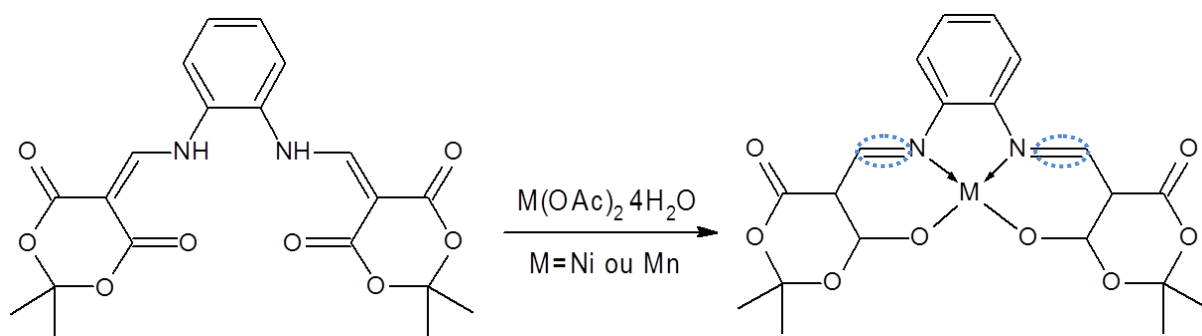


Figura 3 - Representação da formação da azometina após metalação do H₂melofen pelo Ni ou Mn.

Até o presente momento poucas pesquisas foram realizadas empregando os compostos das classes melen/melofen e, por isso, o conhecimento de suas propriedades ainda é limitado. Em seu trabalho, Sampaio (2013) descreve uma aplicação dos complexos Mn-melofens como mímicos do citocromo P450 na catálise de reações de hidroxilação, obtendo resultados melhores que os análogos salens e porfirinas (de 1º e 2º geração). A princípio, esse resultado pode indicar uma potencialidade dessa classe de compostos em gerar complexos com boas propriedades catalíticas.

O estudo eletroquímico de compostos é uma forma de obter informações a respeito das características eletrônicas das moléculas e, conseqüentemente, prever seu comportamento numa reação do tipo redox. De alguma forma, o estudo pode auxiliar na compreensão dos melhores resultados dos Mn-melofens frente à catálise oxidativa do cicloexano. Como o processo catalítico de redução ou oxidação sofrido pelo metal é um fator chave, investigar o comportamento do composto base livre é uma forma de obter informação a respeito de onde o processo pode estar centrado, visto que em certos casos a redução ou oxidação pode estar centrada no ligante ao invés do metal e, dessa forma, reduzir a conversão catalítica ou até mesmo interrompê-la (POMBEIRO; McCLEVERTY, 1993). Exatamente devido à possibilidade de ocorrer tal

comportamento, o conhecimento das características eletroquímicas dos ligantes pode ser útil na criação de sistemas catalíticos mais eficientes (ISSE *et al.*, 1997).

1.1 Objetivos

1.1.2 Objetivo geral

Dada a escassez de literatura relativa aos melens e melofens, o ponto de partida para o estudo eletroquímico aqui proposto é compreender o comportamento desses análogos aos salens e salofens, a fim de fomentar o desenvolvimento de novas aplicações com essas substâncias. Dessa forma, o presente trabalho busca realizar um estudo eletroquímico inédito preliminar de compostos do tipo melen/melofen e alguns de seus complexos, descritos a seguir: dois compostos da classe melen, H_2melen e H_2Cy_2melen , dois compostos da classe melofen, $H_2melofen$ e $H_2Cy_2melofen$, e dois de seus complexos, o $Ni^{II}(melofen)$ e o $Mn^{II}(Cy_2melofen)$.

1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Escolher o eletrodo de trabalho que será empregado durante a investigação;
- ✓ Investigar propriedades eletroquímicas de alguns melens e melofens empregando técnicas voltamétricas como a voltametria cíclica, a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada;
- ✓ Identificar os possíveis sítios eletroativos e propor os mecanismos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Técnicas voltamétricas

2.1.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma importante técnica eletroanalítica. Suas aplicações vão desde o estudo de processos redox simples em química orgânica e inorgânica à caracterização dos processos de transferência multieletrônica em bioquímica e química de macromoléculas. Uma característica importante torna esta técnica popular: é possível obter uma boa quantidade de informações sobre as propriedades eletroquímicas das espécies que estão sendo estudadas com a ajuda de alguns critérios de diagnóstico simples (HEINZE, 1984).

A voltametria cíclica consegue monitorar facilmente reações químicas que ocorrem em intervalos de aproximadamente 1 ms. Contudo, podem chegar facilmente a intervalos de medida inferiores a μ s empregando a voltametria de varredura rápida. Isso significa monitorar reações rápidas e seus intermediários formados durante o prosseguimento da reação (BOMTEMPELLI; TONIOLO, 2009).

Para realização de uma medida voltamétrica são necessários três eletrodos – auxiliar, de trabalho e de referência – e a solução contendo o eletrólito com o composto a ser estudado. O eletrodo de referência é constituído de uma célula contendo um par redox com potencial fixo, que serve como referencial para a aplicação de potencial sobre o eletrodo de trabalho. No entanto, para que o potencial de referência se mantenha constante, é necessário que sua composição química não varie significativamente com a passagem da corrente elétrica, fato comum numa célula de dois eletrodos onde há corrente entre os eletrodos de trabalho e de referência. Para contornar essa situação, é comumente empregado um terceiro eletrodo denominado auxiliar ou contra-eletrodo,

por onde fluem os elétrons num circuito com o eletrodo de trabalho, evitando a passagem da corrente através do eletrodo de referência. O eletrólito é responsável por fechar o circuito elétrico conduzindo a corrente iônica entre os eletrodos (BOMTEMPELLI; TONIOLO, 2009; SPEISER, 2007).

Na voltametria cíclica o potencial varia linearmente com o tempo, como mostra a Figura 4, começando em um potencial inicial E_i , onde não ocorre reação no eletrodo, movendo-se em direção a um potencial onde ocorre uma reação redox, até alcançar um potencial final E_f , e posteriormente invertendo-se a direção de varredura em direção a E_i para completar o ciclo. A velocidade de varredura (v) é um parâmetro importante para a medida, visto que define a taxa na qual os potenciais serão incrementados, definindo o intervalo monitorado durante a reação.

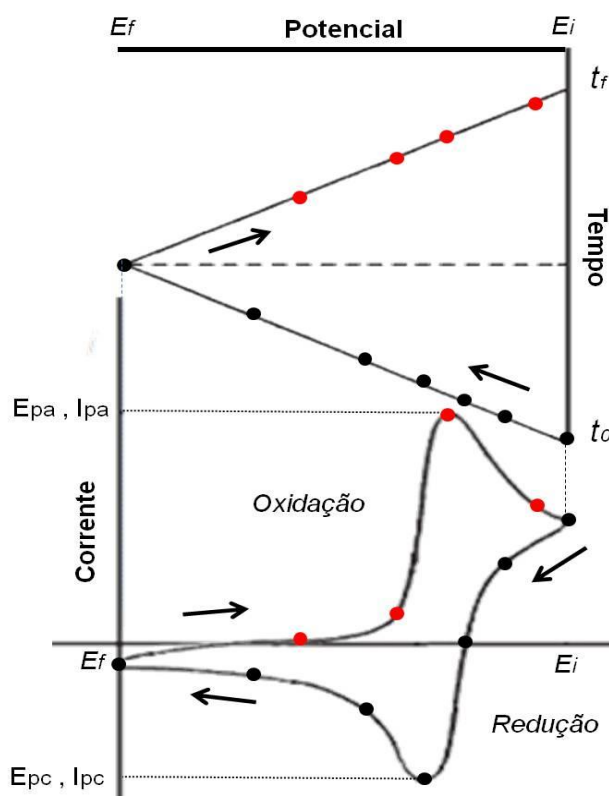


Figura 4 - Representação de um voltamograma cíclico resultante da aplicação de uma rampa triangular de potencial. As siglas E (potencial), t (tempo), p_a (pico anódico) e p_c (pico catódico) são mostradas na figura.

Quanto aos critérios de diagnóstico utilizados na elucidação dos resultados encontrados por voltametria cíclica, é comum iniciar com os critérios associados a modelos mais simples como, por exemplo, um processo controlado por difusão que envolve uma única etapa de transferência eletrônica, sem reações ou outros processos acoplados. Sabendo-se que se o processo atende às condições estabelecidas pelo modelo, há uma grande chance de que a aproximação seja válida. Comportamentos característicos previstos por esse modelo para processos reversíveis (ou Nernstianos), quase-reversíveis ou irreversíveis encontrados por voltametria cíclica estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de caracterização de respostas voltamétricas cíclicas para uma reação de eletrodo simples. Fonte: BOMTEMPELLI; TONIOLO, 2009.

Parâmetros	Processo		
	Reversível	Irreversível	Quase-reversível
$i_p/v^{1/2}$	$2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0$ (equação de Randles-Sevcik)	$2,99 \times 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2}$	Dependente de v ; muda de 1 para $1,11\alpha^{1/2}$ com um aumento de 108x em v
i_{pc}/i_{pa}	Igual a 1 e independente de v	Ausência de pico reverso	Igual a 1 somente quando $\alpha=0,5$
E_p	Independente de v . $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 57/n$ (mV)	Depende de v . Um aumento de 10x em v provoca um deslocamento de $29,5/\alpha n$ (mV) a 25°C	Depende de v . Um aumento de 10x em v provoca um deslocamento menor que $29,5/\alpha n$ mV a 25°C. $\Delta E_p = 58/n$ (mV)
$ E_p - E_{p1/2} $	Independente de v e igual a $56,5/n$ (mV) a 25°C	Independente de v e igual a $47,7/\alpha n$ (mV) a 25°C	Depende de v . Muda de $56,5/n$ para $47,7/\alpha n$ (mV) a 25°C para um aumento de 108x em v .

2.1.2 Voltametria de pulso diferencial

A voltametria de pulso diferencial é uma técnica eletroanalítica muito usada na quantificação de espécies que estejam em nível baixíssimo de concentração, da ordem de $10^{-8} \text{ molL}^{-1}$, além de ser empregada na caracterização de processos de eletrodo. Essa capacidade é atribuída à forma como são realizadas a aplicação dos pulsos de potenciais e a amostragem das correntes resultantes de cada pulso (Figura 5). Inicialmente uma corrente I_1 , resultante da aplicação de uma rampa linear de potencial, é medida. Em seguida, um pulso de potencial com amplitude ΔE_p é aplicado sobre a rampa linear gerando uma corrente I_2 medida pouco antes do término do pulso. A diferença entre essas duas correntes apresenta uma diminuição significativa da contribuição capacitiva e, conseqüentemente, uma contribuição majoritária da corrente faradaica (BARD, FAULKNER, 2001; WANG, 2000).

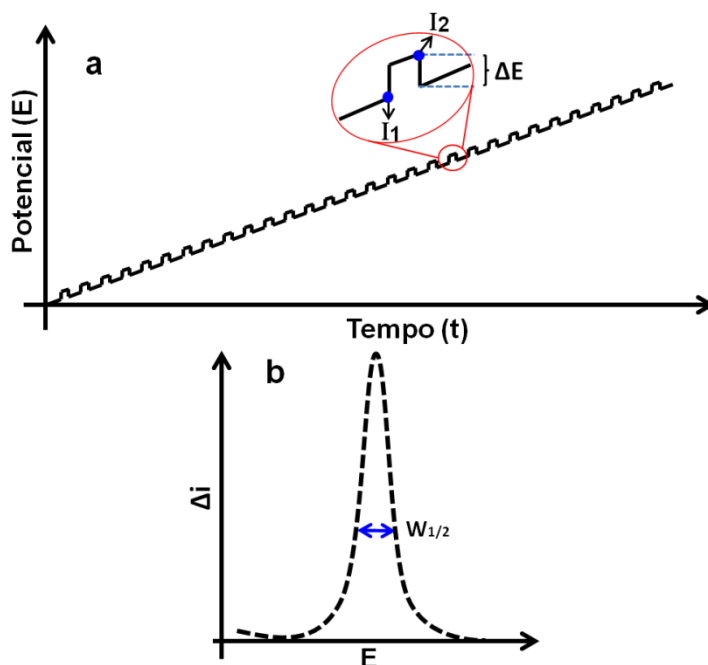


Figura 5 - (a) Rampa de aplicação dos pulsos de potenciais e (b) uma representação de um voltamograma de pulso diferencial resultante dessa rampa (Adaptado de WANG, 2000).

Para a caracterização de processos de eletrodo, uma das principais informações que a voltametria de pulso diferencial permite descobrir é o número de elétrons envolvidos no processo de transferência, obtido à partir da medida da largura de pico a meia altura ($W_{1/2}$), que torna-se proporcional a esse parâmetro à medida que a amplitude de pulso tende a zero (WANG, 2000):

$$W_{\frac{1}{2}} = \frac{3,52RT}{nF} \quad (1)$$

Onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), F é a constante de Faraday (96485 C/mol) e n é o número de elétrons envolvidos no processo. A 298K espera-se um $W_{1/2}$ de 90, 45 ou 30 mV para reações envolvendo 1, 2 ou 3 elétrons, respectivamente.

2.1.3 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada consiste em aplicar uma rampa de potencial semelhante ao empregado na voltametria cíclica, porém modificada com pulsos de potenciais em forma de onda quadrada. Para cada potencial empregado na rampa de potencial, dois pulsos quadrados com igual amplitude e sinais opostos são aplicados sequencialmente. Estes dois pulsos compõem um único ciclo de potencial da voltametria de onda quadrada. A corrente é medida próximo ao fim de cada pulso de potencial, sendo I_d a corrente produzida pela aplicação do pulso direto e I_i a corrente produzida pela aplicação do pulso inverso (Figura 6). A corrente resultante é a diferença entre a corrente direta e a inversa ($\Delta I = I_d - I_i$), sendo a mesma registrada em função do potencial aplicado na varredura (MIRCESKI, 2013; BARD, FAULKNER, 2001).

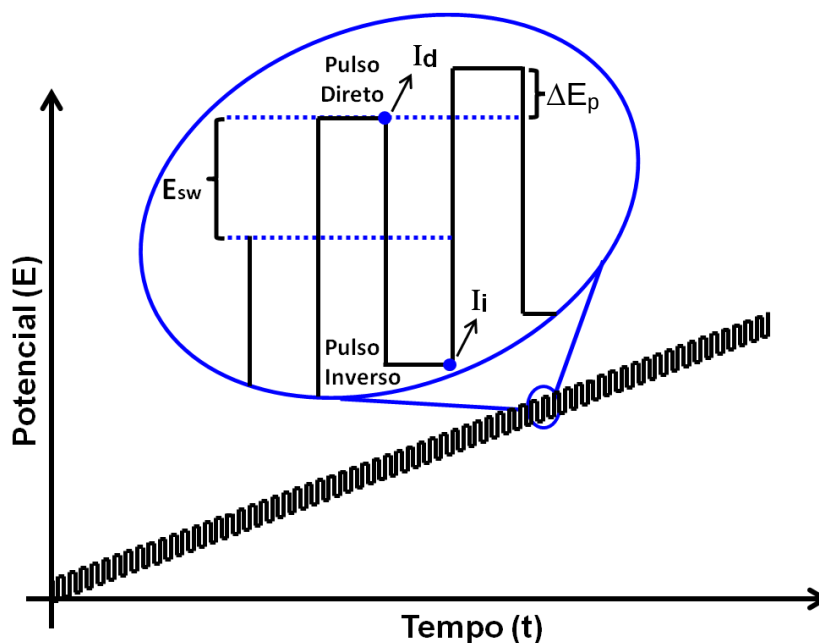


Figura 6 - Forma de aplicação da onda quadrada e os principais parâmetros. ΔE_p : amplitude do pulso; ΔE_s : incremento de potencial; I_d : corrente direta; I_i : corrente inversa.

Devido à forma de aplicação dos pulsos, a voltametria de onda quadrada proporciona duas vantagens imediatas sobre as demais técnicas voltamétricas. A primeira vantagem é o grande aumento da sensibilidade ocasionado pela medida da corrente resultante, que é a soma das componentes direta e inversa. Isso significa que num processo reversível, a corrente resultante será cerca de duas vezes maior que a de um processo irreversível nas mesmas condições (AVACA, 2003). A segunda vantagem é a mais importante no âmbito do presente trabalho, e trata da possibilidade de obter informação sobre a reversibilidade da reação mediante análise das componentes direta e inversa que compõem a corrente resultante (Figura 7) (LOVRIC; JADRESKO, 2010).

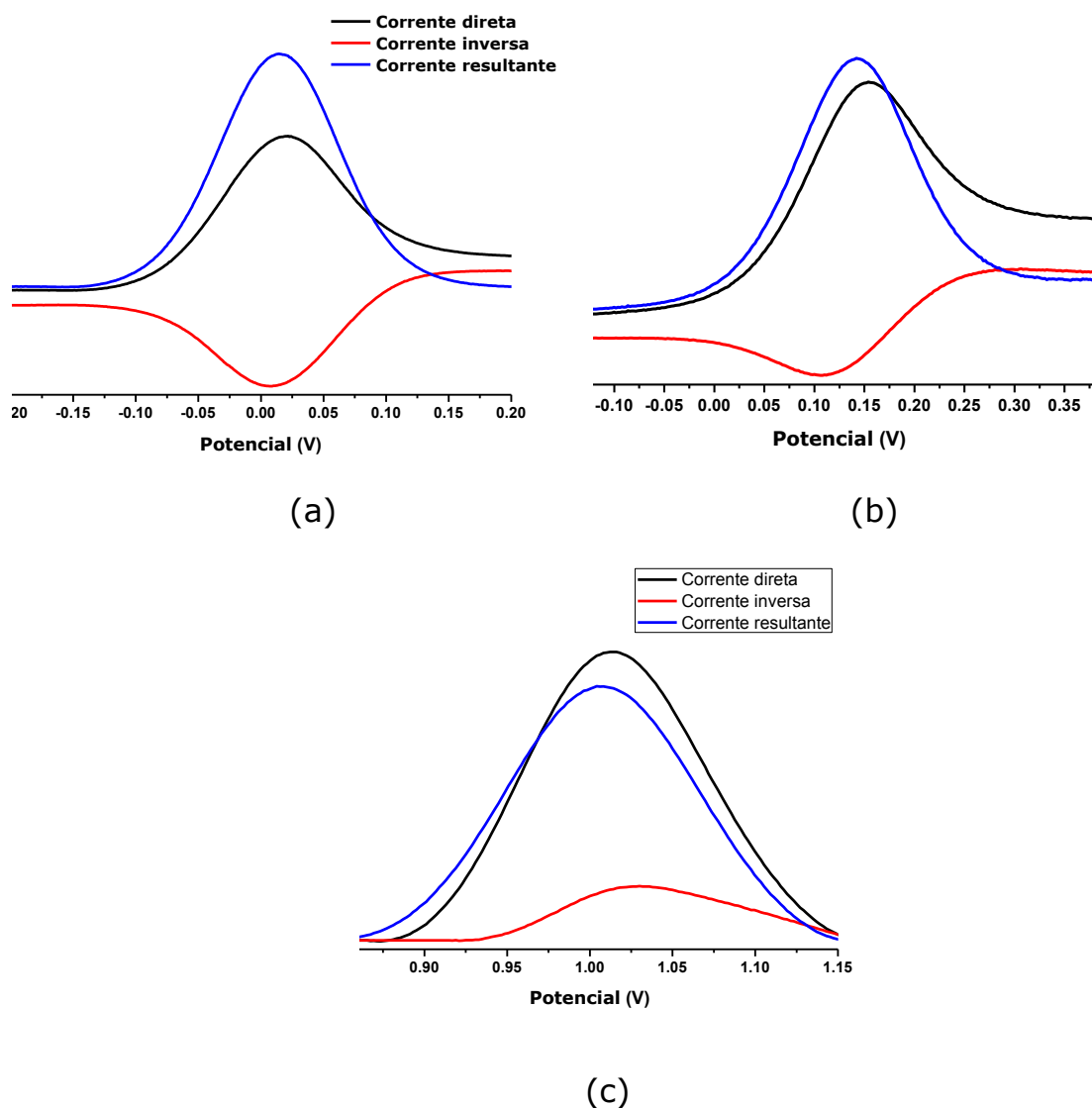


Figura 7 - Representação de voltamogramas de onda quadrada referentes a um processo reversível (a), quase-reversível (b) e irreversível (c).

A tabela 2 exibe uma série de testes que podem ser empregados na voltametria de onda quadrada para fornecer informações a respeito da natureza do processo eletródico envolvido numa reação de interesse.

Tabela 2 - Testes de diagnósticos em processo redox utilizando a voltametria de onda quadrada. Fonte: Ribeiro, 2012.

SISTEMA	DIAGNÓSTICOS	
	Relação i_p e f	Relação E_p e $\log(f)$
Irreversível	$i_p = kf^1$	$dE_p/d\log(f) = -59/\alpha n$ (mV) com reagente, ou reagente produto adsorvido
		$dE_p/d\log(f) = -29/n$ (mV) sem adsorção do produto
Reversível	$i_p = kf^{1/2}$	Relação não linear (com adsorção do produto e do reagente), $\Delta E_{p1/2} = 101/n$
Quase- reversível	Não linear	Não linear

2.2 Comportamento eletroquímico dos salens e salofens

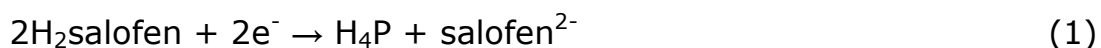
A realização de um estudo eletroquímico é iniciada com a escolha do meio empregado durante as análises. Tal escolha depende da solubilidade do analito neste meio. A água é um dos melhores solventes para essa finalidade, pois proporciona vantagens como: solubilização da maioria dos eletrólitos, não toxicidade, potencial hidrogeniônico ajustável mediante uso de tampões e, principalmente, uma alta constante dielétrica (SAWYER *et al.*, 1995). Entretanto, a estrutura química dos salen e salofen, assim como a maioria de seus complexos, confere-lhes uma baixa solubilidade em meio aquoso e, portanto, inviabiliza o emprego de tal meio. Além do mais, a hidrólise da imina é a primeira dificuldade encontrada na investigação de sua redução, visto que a mesma é completa em todos os pHs e muito rápida em meio ácido (ANDRIEUX; SAVEAN, 1971).

Devido aos inconvenientes descritos, trabalha-se em meio não aquoso e preferencialmente aprótico. Dessa maneira, a etapa de hidrólise iniciada com a protonação do nitrogênio da imina deixa de existir (ANDRIEUX; SAVEAN, 1971). A N,N-dimetilformamida (DMF) é um

solvente ideal para essa finalidade (DIETZ; PEOVER, 1968), pois apresenta uma constante dielétrica relativamente alta e baixa disponibilidade de prótons (SAWYER *et al.*, 1995). No entanto, o meio deve ser anidro para evitar a hidrólise da imina nas bases de Schiff (ANDRIEUX; SAVEAN, 1971). Outro prejuízo resultante da presença de água em DMF é a hidrólise sofrida pelo mesmo quando se encontra na presença da luz, calor e/ou acidez, gerando ácido fórmico e dimetilamina (JUILLARD, 1977). Por isso, a utilização de DMF demanda uma secagem eficiente, estocagem do solvente seco em frasco âmbar sob atmosfera inerte e o acondicionamento deste frasco em freezer (SAWYER *et al.*, 1995).

O comportamento eletroquímico dos compostos salen e salofen mais simples (H_2 salen e H_2 salofen) foi investigado por Isse *et al.* (1997) empregando eletrodo de gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho e o perclorato de tetrabutilamônio (TBAP) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMF como eletrólito. O comportamento voltamétrico do salofen foi caracterizado, a baixas velocidades, por dois picos principais de redução com tamanhos aproximadamente iguais (picos A e D, Figura 8) e três pequenos picos (picos B, C e E, Figura 8), todos dependentes da velocidade de varredura (ISSE *et al.*, 1997). Contudo, a completa caracterização dos processos só foi possível usando a voltametria de varredura rápida. Quando um equivalente de base foi adicionado ao meio, os picos A, C e E desapareceram, enquanto os picos B e D aumentam. A adição de dois equivalentes de base faz com que o pico B desapareça, enquanto o pico D aumenta. Esse comportamento levou os autores a inferir que o pico B poderia ser atribuído à redução do ânion $Hsalofen^-$, enquanto o pico D poderia ser atribuído à redução do ânion $salofen^{2-}$.

Tais resultados, junto com resultados obtidos de estudos de eletrólise a potencial controlado, levaram os autores a propor a seguinte reação relativa ao pico A:



Correspondente à redução envolvendo 2e^- de metade da concentração do substrato à tetrahydroquinoxalina H_4P (Figura 9) por um processo de ciclização intramolecular, enquanto a outra metade atua como doador de prótons ao intermediário básico da reação de redução, convertendo-se na base conjugada. Os processos responsáveis pelos picos C e E não tem origens claras. (ISSE *et al.*, 1997)

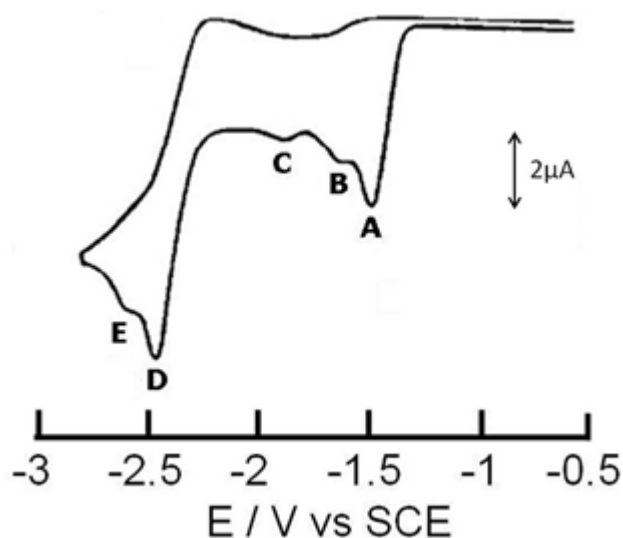


Figura 8 - Voltamograma cíclico do $\text{H}_2\text{salofen}$ em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAP (DMF) usando eletrodo de mercúrio. $\nu = 0,2 \text{ V s}^{-1}$. Fonte: ISSE *et al.*, 1997.

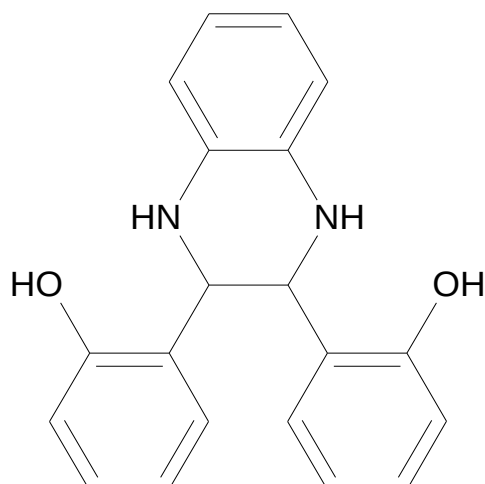


Figura 9 - Estrutura química da espécie tetrahydroquinoxalina H_4P formada no pico A da redução do $H_2salofen$.

Na investigação eletroquímica do H_2salen , observou-se um padrão voltamétrico mais simples que o obtido para o $H_2salofen$ – uma única redução irreversível em $E_p = -1,77V$ vs. ECS, mesmo após o aumento da velocidade de varredura acima de $500\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ – e atribuído à falta de conjugação entre as duas iminas da molécula gerando o padrão voltamétrico mais simples.

Foi observado também que a adição de dois equivalentes de ácido ao meio duplica a altura do pico (voltamograma b, Figura 10a), assim como a adição de dois equivalentes de base leva ao desaparecimento do pico (voltamograma c, Figura 10b). Esse pico foi atribuído à redução do ânion $Hsalen^-$, que pode gerar piperazinas pelo acoplamento redutivo dos dois grupos iminas presente na mesma molécula (ISSE *et al.*, 1997). A redução do ânion $salen^{2-}$ foi considerada ocorrendo além da descarga catódica e, por isso, nenhum pico foi observado.

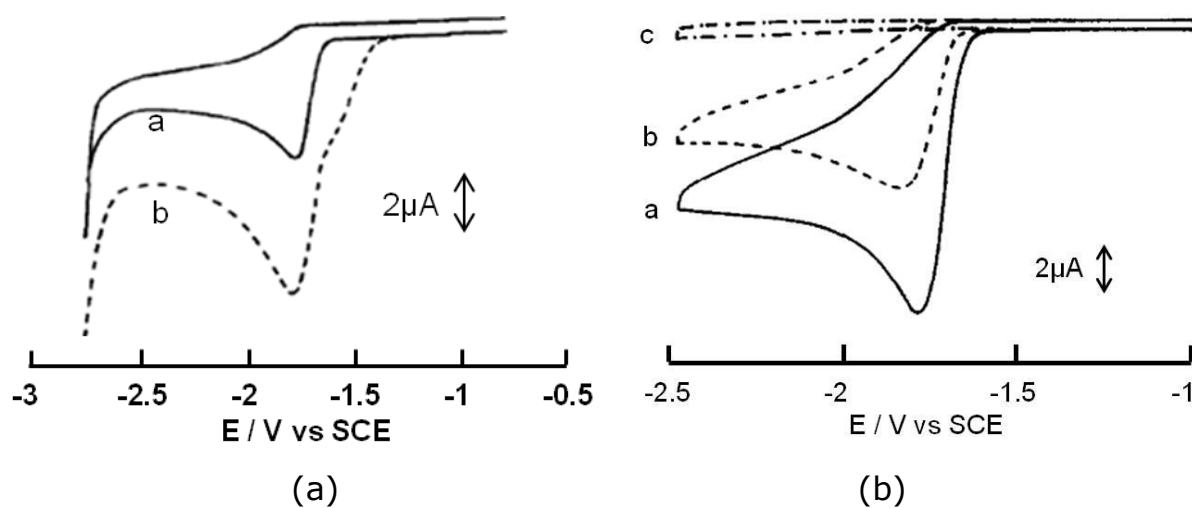


Figura 10 - Voltamogramas cíclicos do H_2salen em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAP (DMF) usando eletrodo de mercúrio (a) com adição 2 equivalentes de ácido e (b) adição sequencial de 1 e 2 equivalentes de Bu_4NOH . $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$. Fonte: ISSE *et al.*, 1997.

3 METODOLOGIA

3.1 Reagentes

Os compostos H₂melen, H₂melofen, H₂Cy₂melen, H₂Cy₂melofen, e o complexo Mn^{II}(Cy₂melofen) foram preparados e caracterizados por Rômulo Sampaio (SAMPAIO, 2013). O complexo Ni^{II}(melofen) foi preparado e caracterizado pelo professor Dr. Jailton Ferrari conforme descreve a literatura (MONTALBAN, 2010). O solvente e o eletrólito empregados nas análises foram N,N-dimetilformamida 99,8% (DMF) e o perclorato de tetrabutylamônio ≥99% (TBAP), ambos adquiridos da Sigma-Aldrich. Na construção do eletrodo de referência foi empregado AgNO₃ (Sigma-Aldrich) como fonte de íons Ag⁺.

A secagem da DMF foi iniciada pela adição do agente secante sulfato de sódio anidro (Synth) na proporção de 40% m/v, sob agitação durante 24 horas. Em seguida a mistura foi deixada decantar e o sobrenadante foi submetido a uma destilação fracionada a vácuo descartando os primeiros e últimos 20% do destilado e mantendo o excedente em peneira molecular de 3Å durante a estocagem. O solvente foi acondicionado em frasco âmbar dentro da geladeira (JUILLARD, 1977).

3.2 Instrumentação

Para aquisição dos dados eletroquímicos foi utilizado o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 101 controlado via software Nova 1.10. O polimento do eletrodo de trabalho e a aferição das massas de reagente foram realizados, respectivamente, numa politriz Arotec Aropol 2V e numa balança analítica Sartorius CPA 225D.

Foi empregado como eletrodo de referência um eletrodo de Ag/Ag⁺, o qual foi construído da seguinte forma: um fio de prata com 5 cm de comprimento foi lixado, enxaguado com água deionizada e em seguida

mergulhado por 30 s numa solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para novamente ser enxaguado com água. Este fio de prata foi mergulhado numa solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAP e 10 mmol L^{-1} de AgNO_3 colocada dentro de um tubo apropriado, tendo o DMF como solvente (SMITH; STEVENSON, 2007).

3.3. Procedimento experimental

As medidas voltamétricas foram realizadas empregando uma célula com três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho um disco de carbono vítreo ($\varnothing = 2 \text{ mm}$), um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência Ag/Ag^+ ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBAP; $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3) recém-preparado. Todas as análises foram conduzidas em meio aprótico (DMF) usando como eletrólito TBAP $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em todas as análises a concentração do composto foi de 1 mmol L^{-1} . Antes da medida eletroquímica a solução foi purgada com nitrogênio (99,999%) por sete minutos e um fluxo desse gás foi mantido sobre a solução durante a medida para manter a atmosfera inerte. Ao final de cada dia de análise, o voltamograma do par redox Fc/Fc^+ (ferroceno 98% Sigma-Aldrich) era registrado e tomado como referência interna como recomenda a IUPAC (GRITZNER; KÛTA, 1984). A varredura de potencial na voltametria cíclica começava em zero volt varrendo os potenciais negativos primeiro. A faixa de trabalho máxima encontrada em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAP em DMF (solução purgada) empregando o eletrodo de referência $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ e o eletrodo de carbono vítreo é $-2,6$ a $1,2 \text{ V}$.

Antes de cada medida eletroquímica um procedimento de limpeza foi adotado. Primeiro o eletrodo era polido usando uma suspensão de alumina $0,05 \text{ }\mu\text{m}$. Em seguida, para remoção dos resíduos deixados pela abrasão e possíveis partículas de alumina, o eletrodo era colocado em banho ultrassônico por 10 minutos (HU *et al.*, 1985). Por fim, o eletrodo era

enxaguado com DMF para remoção da água e usado sem ativação eletroquímica (BJELICA; JOVANOVIĆ, 1992).

Quando uma caracterização eletroquímica é realizada em meio aquoso e deseja-se investigar a participação de prótons nos processos redox, observa-se o comportamento do sinal frente à variação do pH do meio. No entanto, quando a investigação eletroquímica é realizada em meio não aquoso, o conceito de pH não é válido, sendo necessário buscar outra forma que ajude a descobrir se prótons estão envolvidos numa redução. A forma mais comum é a adição de um ácido ou uma base ao meio, desde que esses aditivos não sejam eletroativos, ou em caso de serem eletroativos, os processos redox relativos aos mesmos devem ocorrer em regiões que não se sobreponham aos sinais do analito estudado. No presente trabalho, o ácido acético (Carlo Erba 99,9%) foi utilizado como fonte de prótons enquanto a piridina (Synth 100%) foi usada como removedora de prótons.

O estudo foi concentrado nos produtos gerados somente durante a primeira varredura de potencial. Portanto, somente os voltamogramas referentes a esta varredura foi exibido nos resultados. Além disso, quando necessário, um teste de adsorção foi realizado da seguinte maneira: primeiramente, cinco varreduras foram realizadas na mesma solução (eletrólito + composto); em seguida o eletrodo foi retirado da solução e enxaguado com DMF, sendo colocado em seguida em uma nova solução contendo somente eletrólito; por fim, novos voltamogramas foram registrados e a natureza adsortiva dos processos sob investigação confirmada em caso de aparecimento dos picos investigados.

Os processos redox dos compostos aqui estudados ocorrem independentes da direção ou potencial inicial da varredura e, por isso, os estudos para encontrar as relações entre os picos de cada composto não foram mostrados. Em outras palavras isto significa que para um pico B aparecer não é necessário que um pico A tenha aparecido anteriormente, ou seja, eles são processos independentes entre si.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Escolha do eletrodo de trabalho

O trabalho foi iniciado mediante escolha do eletrodo que seria empregado durante as análises. Para essa etapa, o H₂melofen foi tomado como composto modelo. As condições de análise foram as mesmas descritas na seção experimental, com exceção do eletrodo de referência, já que foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado em meio aquoso) e a DMF, que nessa etapa foi empregada sem a devida secagem.

Foram investigados os eletrodos de pasta de carbono, ouro, carbono vítreo e o eletrodo de gota pendente de mercúrio. Excetuando-se o eletrodo de pasta de carbono, o H₂melofen demonstrou ser eletroativo nos demais eletrodos, cujas respostas foram similares quanto ao número de processos de redução (Figura 11). Observa-se o aparecimento de dois picos catódicos consecutivos, com intensidades diferentes, em potenciais mais negativos. Essa característica geral observada na redução é perdida quando os processos de oxidação são comparados. Nos eletrodos de ouro e mercúrio, por exemplo, não se observa a oxidação do H₂melofen. Por outro lado, o eletrodo de carbono vítreo apresenta uma oxidação próxima à descarga anódica. Além disso, o eletrodo de carbono vítreo foi o que apresentou perfil mais simples do voltamograma do eletrólito de suporte. Assim, o eletrodo de carbono vítreo foi escolhido como eletrodo de trabalho para o prosseguimento do estudo. Outra vantagem apresentada pelo uso do eletrodo de carbono vítreo é a garantia que na superfície do eletrodo não será formada uma espécie complexada resultante da interação entre um eletrodo metálico e o composto investigado. Como o comportamento eletroquímico desses compostos ainda não foi estudado, é conveniente começar os estudos empregando um eletrodo quimicamente inerte.

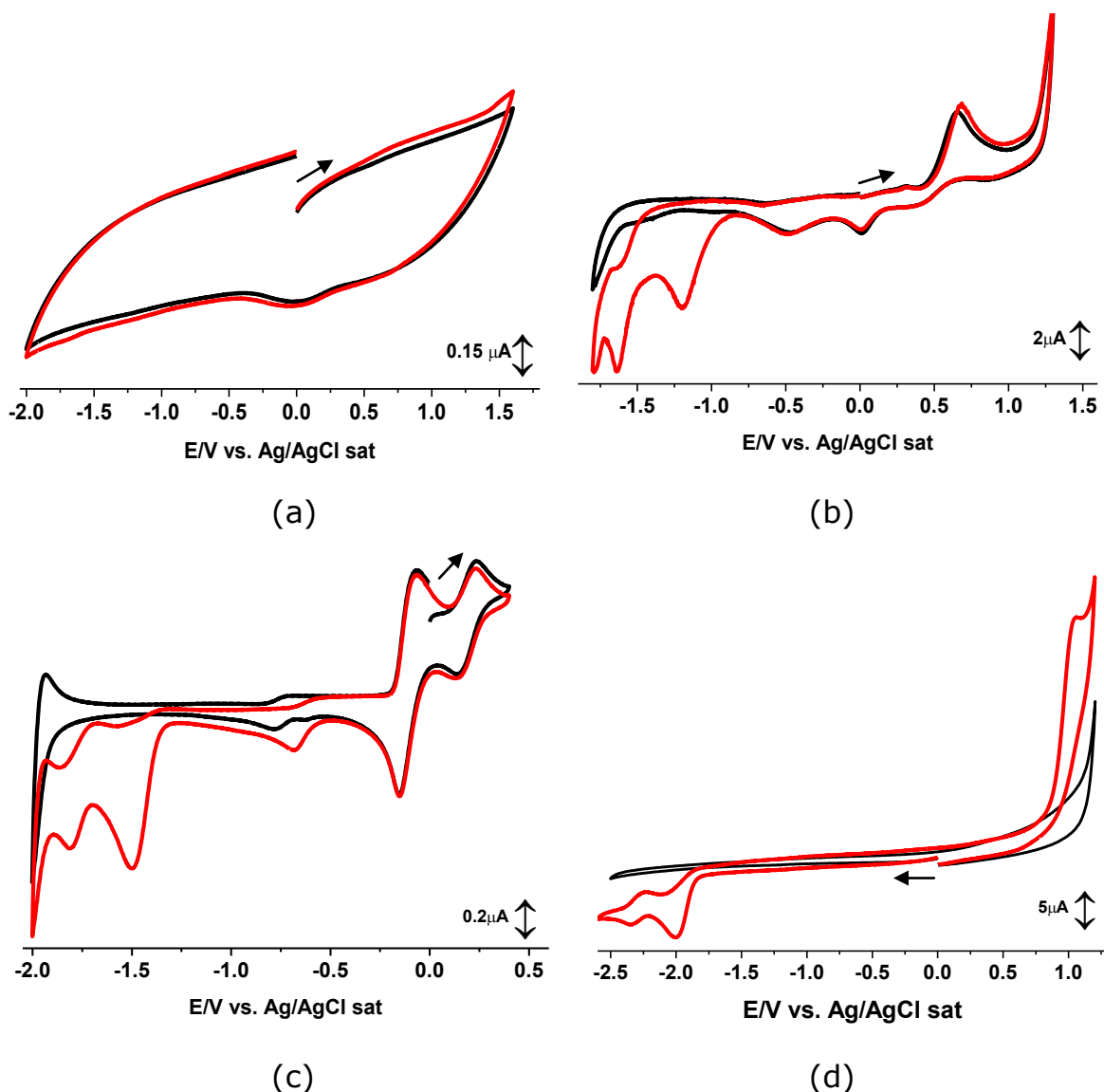


Figura 11 - Voltamogramas cíclicos de uma solução de 1 mmol L^{-1} de $\text{H}_2\text{melofen}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAP (DMF) usando: a) eletrodo de pasta de carbono; b) eletrodo de ouro; c) eletrodo de gota pendente de mercúrio; d) eletrodo de carbono vítreo. Preto: voltamograma do eletrólito de suporte. Vermelho: voltamograma do eletrólito de suporte mais o $\text{H}_2\text{melofen}$.

4.2 Estudo eletroquímico

4.2.1 H_2melen

O comportamento voltamétrico do H_2melen é caracterizado pela presença de um único pico de redução ($-2,440 \text{ V} \pm 0,009 \text{ V}$ vs. Ag/Ag^+), semelhante ao análogo H_2salen (ISSUE *et al.*, 1997), o qual se mostra fortemente dependente da velocidade de varredura e da disponibilidade de prótons do meio. A Figura 12 apresenta os voltamogramas cíclicos relativos ao eletrólito de suporte antes e após a adição de 1 mmol L^{-1} de H_2melen , e após a adição de um equivalente de ácido acético à mesma solução contendo o composto investigado.

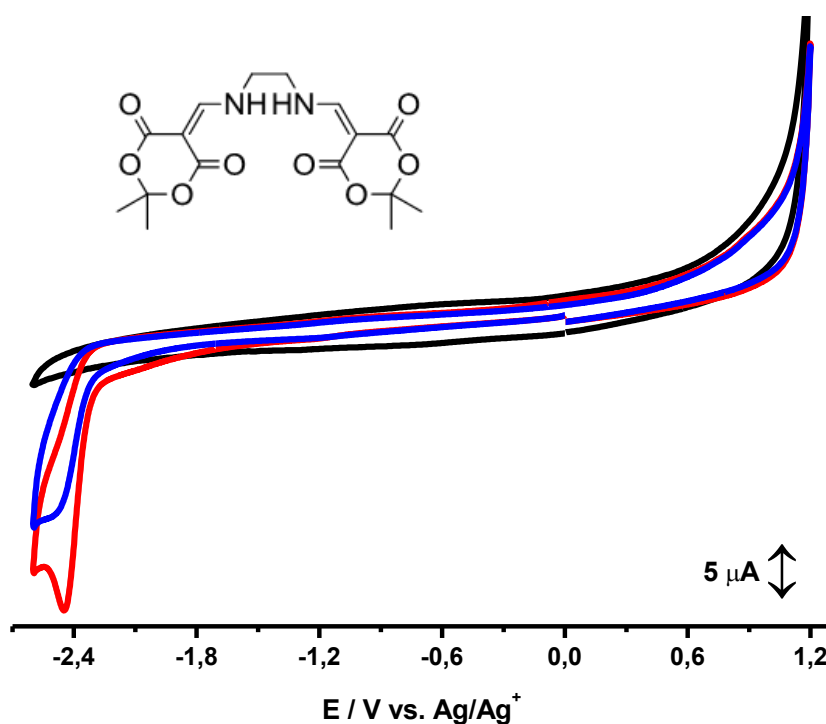


Figura 12 - Voltamogramas cíclicos das soluções do eletrólito de suporte (preto), e após a adição de 1 mmol L^{-1} de H_2melen (azul), seguida da adição de um equivalente de ácido acético (vermelho). $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Em baixas velocidades e na ausência de ácido, o processo mostrou-se controlado por difusão caracterizado pela linearidade exibida entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 13), com $R^2=0,966$ e $i_p = -8,590(\pm 0,710) \times 10^{-6} v^{1/2} + 5,755(\pm 1,496) \times 10^{-8}$. A relação linear entre o potencial de pico e o logaritmo da velocidade, com $R^2 = 0,933$ e $E_{pc} = -0,037(\pm 0,004) \log v - 2,481(\pm 0,005)$ (Figura 14), a ausência do pico reverso, e a independência entre o parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ e a velocidade (Figura 15) evidenciam a ocorrência de um processo irreversível. Por outro lado, o aumento da velocidade de varredura para valores superiores a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ ($v = 0,33 \text{ V}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}$) causa uma redução gradual na corrente de pico, provocando um desvio do comportamento característico de controle por difusão (Figura 13). Este comportamento pode indicar a ocorrência de uma etapa limitante à transferência de elétrons que age atenuando o processo de redução.

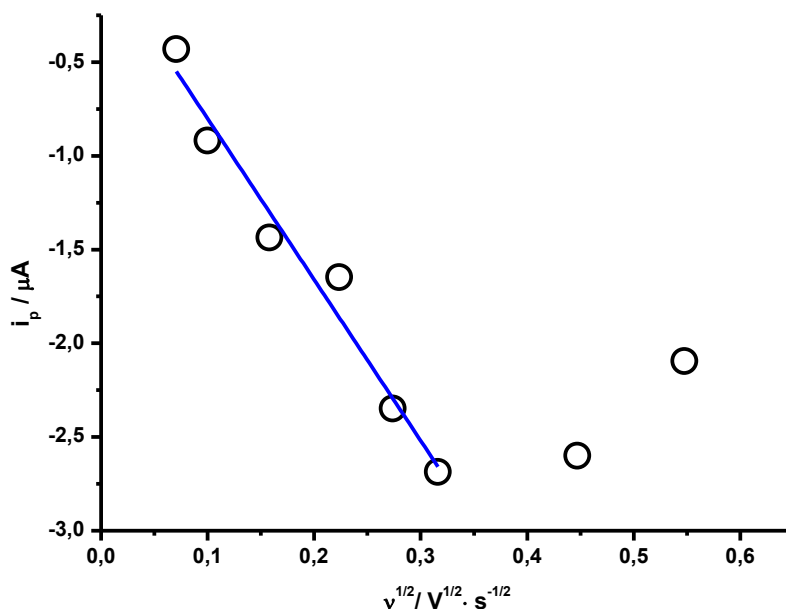


Figura 13 – Relação entre i_p e $v^{1/2}$ referente à redução do H_2melen .

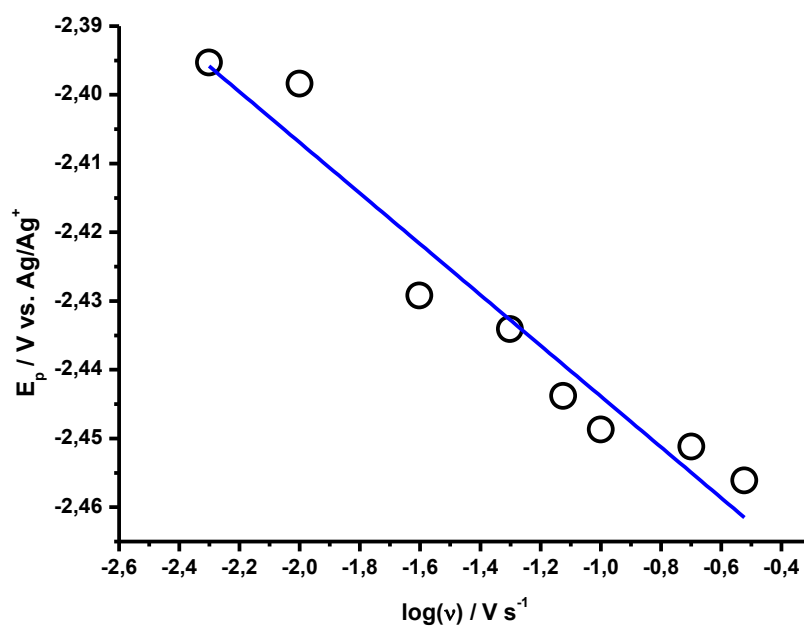


Figura 14 - Relação entre E_p e $\log v$ para o pico de redução do H_2melen .

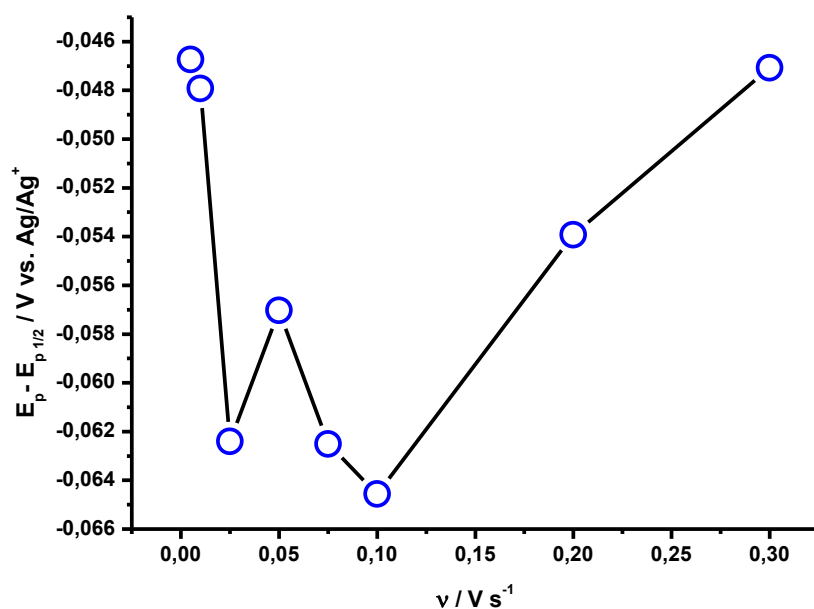


Figura 15 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de v referente à redução do H_2melen .

Aplicando-se os critérios diagnósticos descritos na Tabela 1 para processos irreversíveis, foi possível estimar um αn médio de 0,8. A largura de pico a meia altura ($W_{1/2} = 157$ mV) encontrada na voltametria de pulso diferencial forneceu um número aproximado de 0,5 elétrons.

A adição de um equivalente de ácido acético à solução contendo o H₂melen provocou uma mudança no desenvolvimento do processo. A etapa prévia à transferência eletrônica deixa de ser importante, evidenciada pela manutenção da relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura mesmo após 0,1 V s⁻¹ (Figura 16), com $R^2=0,997$ e $i_p = -2,219(\pm 0,040) \times 10^{-5} v^{1/2} + 5,558(\pm 2,416) \times 10^{-7}$.

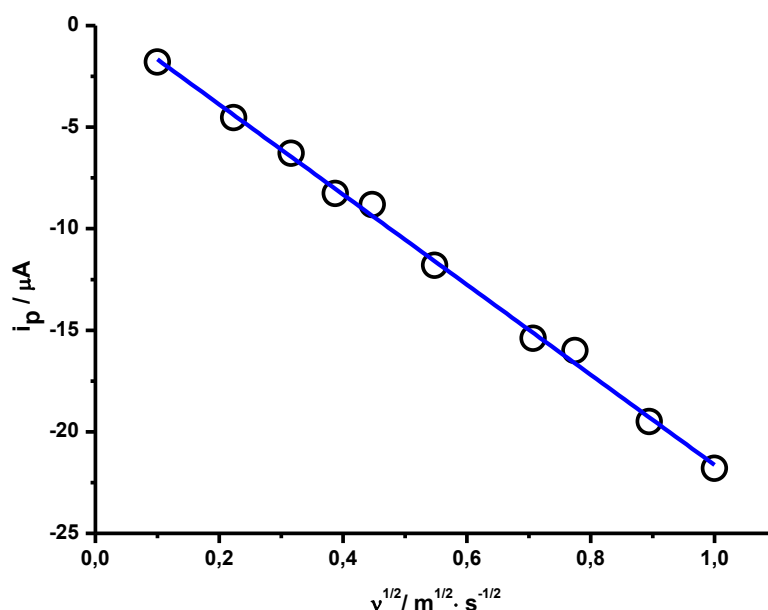


Figura 16 – Relação entre i_p e $v^{1/2}$ para o pico de redução do H₂melen após adição de um equivalente de ácido.

A partir dessa observação pode-se inferir que o processo de redução é o mesmo de anteriormente, uma vez que os potenciais de pico são os mesmos; além disso, o processo é intensificado num meio rico em prótons. Ao compararmos as inclinações das retas das Figuras 13 e 16,

percebe-se um aumento de aproximadamente 2,6 vezes na sensibilidade do processo. Assumindo-se o mesmo transporte difusional nas duas situações, possivelmente a etapa prévia limitante do processo de redução envolva transferência de prótons.

O valor encontrado para inclinação da curva da relação entre o potencial de pico e o logaritmo da velocidade (Figura 17) foi de 31 mV ($E_{pc} = -0,031(\pm 0,002) \log v - 2,467(\pm 0,002)$, $R^2 = 0,979$), similar ao encontrado na ausência de ácido, 37 mV. O valor médio do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$, que também se manteve independente da variação da velocidade (Figura 18), foi de 51 mV, também semelhante ao obtido na ausência de ácido, 55 mV. O valor médio de αn encontrado foi 0,9.

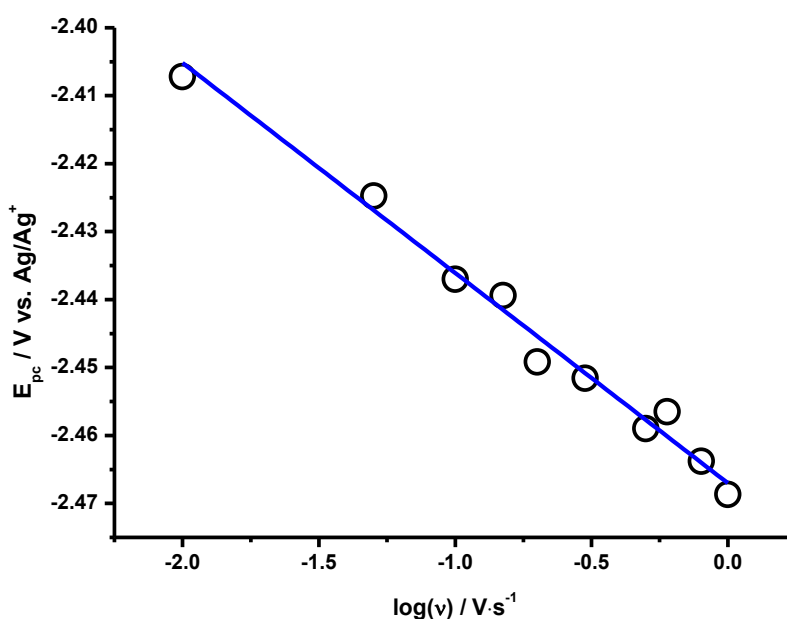


Figura 17 - Comportamento de E_p em função de $\log v$ relativo à redução do H_2melen após adição de um equivalente de ácido.

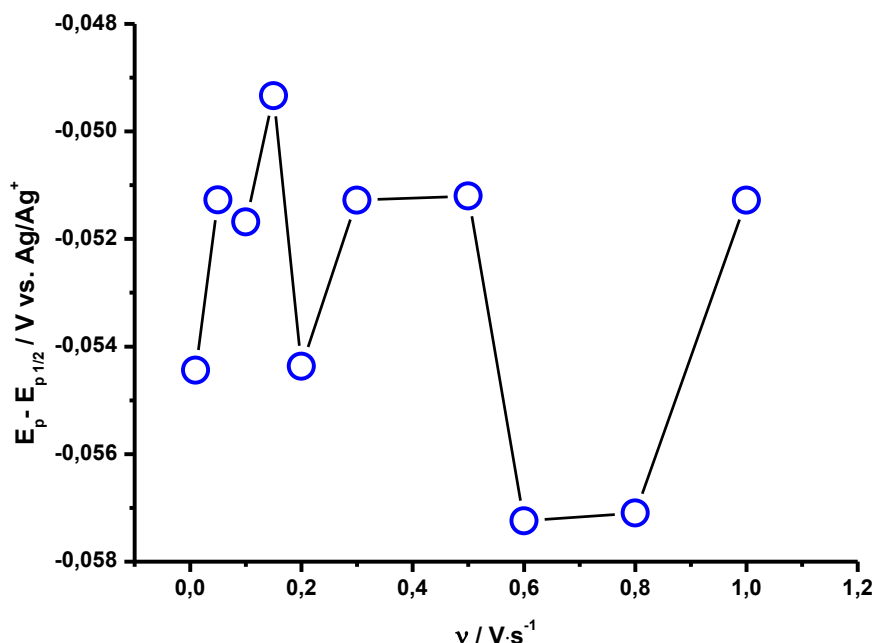


Figura 18 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de ν para a redução do H_2melen após adição de um equivalente de ácido.

A voltametria de pulso diferencial forneceu um $W_{1/2}$ de 120 mV (Figura 19), valor próximo à largura teórica equivalente a transferência de um elétron. Outro fato importante observado na figura 19 é o comportamento do processo de redução frente adição de mais de um equivalente de ácido ou adição de um equivalente de base à solução contendo H_2melen . Com a adição de um equivalente de ácido, a intensidade da corrente de pico é máxima; contudo, a adição de dois ou mais equivalentes ácido provoca uma redução gradual da intensidade de corrente. A adição de base não interfere no processo.

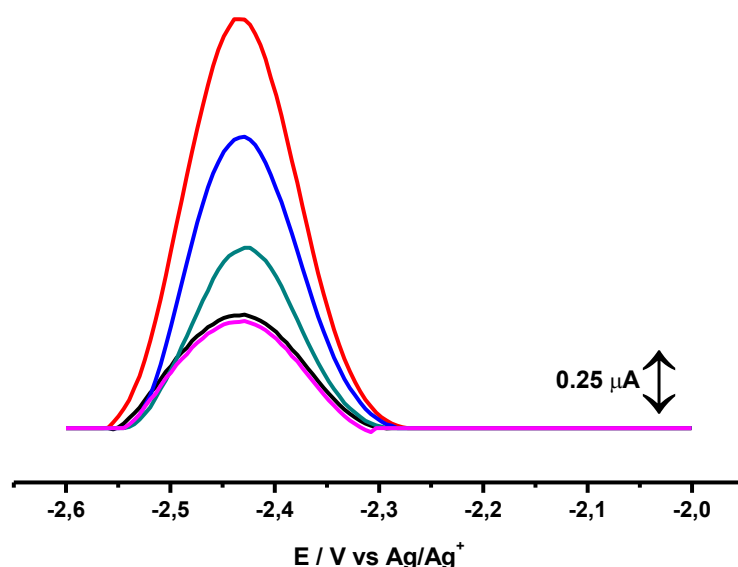


Figura 19 - Voltamogramas de pulso diferencial referentes à redução do H₂melen antes (preto) e após a adição de 1 (vermelho), 2 (azul) e 4 (verde) equivalentes ácidos, ou 1 equivalente de base (magenta).

Mediante o conhecimento do número de elétrons ($n=1$) e o coeficiente de transferência eletrônica do processo ($\alpha=0,9$), foi possível calcular o coeficiente de difusão da espécie por meio da equação de Randles-Sevcik (Tabela 1) para processos irreversíveis ou quase-reversíveis governados por difusão. A área eletroativa do eletrodo de carbono vítreo, estimada através do uso da equação de Randles-Sevcik para processos reversíveis usando o sistema reversível Fc/Fc⁺ (ferroceno/ferrocênio) foi de $2,89 \pm 0,14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$. O coeficiente de difusão (D_0) adotado para o ferroceno na realização deste cálculo foi $0,95 \pm 0,02 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (TSIERKEZOS, 2007). Assim, o coeficiente de difusão estimado para o H₂melen presente numa concentração (C_0) de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi de $5,86 \pm 0,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Estudos sobre o efeito do solvente no equilíbrio tautomérico entre as formas ceto-enamina/enol-imina foram realizados para o H₂salen, e foi demonstrada a prevalência da forma ceto-enamina em solventes mais polares, enquanto em solventes de baixa polaridade uma prevalência da

forma enol-imina (ALEXANDER; SLEET, 1970 apud SAMPAIO, 2013). Assumindo-se esse comportamento para o H₂melen frente à alta polaridade do DMF, presume-se que a forma ceto-enamina (Figura 20A) prevaleça sobre a forma enol-imina (Figura 20B). Dessa maneira e diferentemente da redução apresentada pelo H₂salen, a qual ocorre em uma das iminas, especula-se que a redução apresentada pelo H₂melen ocorra em um dos carbonos carbonílicos.

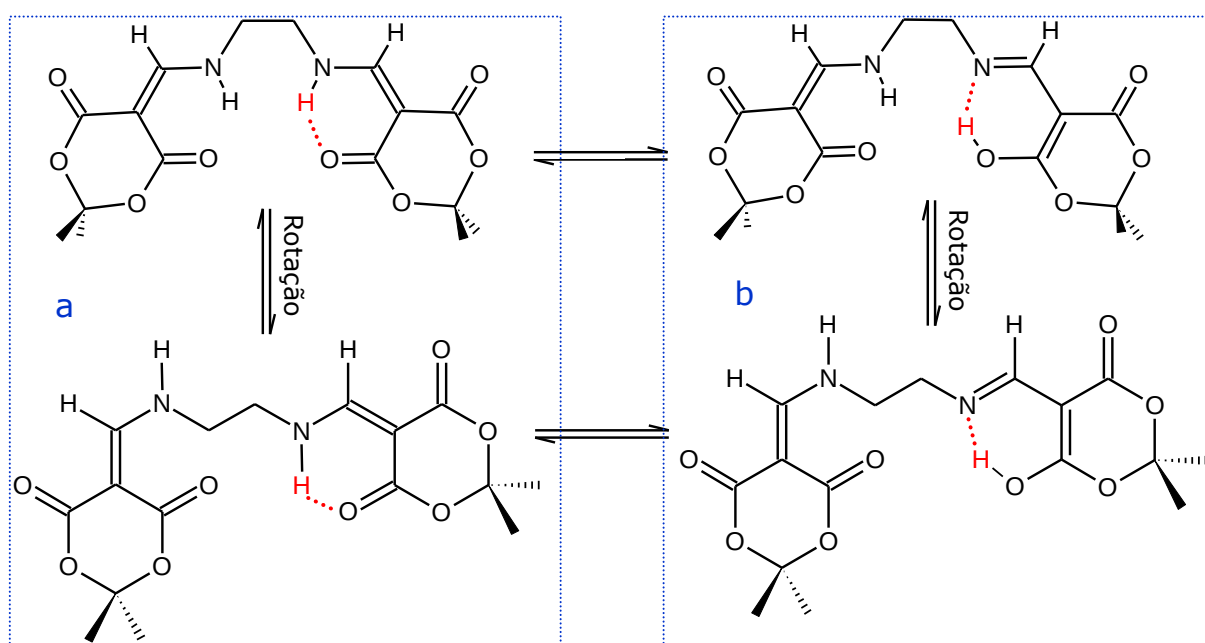


Figura 20 - Representação do H₂melen e algumas de suas várias conformações dando ênfase na ligação de hidrogênio intramolecular (vermelho). a: forma ceto-enamina; b: forma enol-imina.

Uma observação da molécula revela dois sítios propensos à entrada do elétron, os carbonos alfa e beta dos alcenos laterais às aminas, ou os carbonos das carbonilas presentes nos anéis do ácido de Meldrum. Dentre esses, a carbonila é a opção mais favorável a receber o elétron, haja vista a grande eletrofilicidade de seu carbono. Na presença do campo elétrico (superfície do eletrodo) a molécula tende a orientar seus dipolos buscando

a conformação energeticamente mais favorável. Como o eletrodo está carregado negativamente, é natural esperar uma atração eletrostática entre ele e os carbonos das carbonilas que possuem carga parcial positiva. Dessa maneira o elétron é adicionado a um dos carbonos carbonílicos e simultaneamente ocorre um rearranjo eletrônico com migração do par eletrônico da nuvem π para o oxigênio. Em seguida, ocorre uma transferência completa do próton amínico, ligado anteriormente ao oxigênio via ligação de hidrogênio, para o oxigênio que recebeu o par eletrônico da nuvem π estabilizando sua carga. A densidade eletrônica deixada sobre o nitrogênio após a saída do próton é estabilizada pela formação de um híbrido de ressonância entre as formas ceto-enamina/enol-imina envolvendo a carbonila próxima ao sítio que sofreu o ataque. Possivelmente, a última etapa do mecanismo é a formação de um dímero através da ligação entre dois radicais eletricamente neutros formados pela estabilização da carga deslocalizada após adição do ácido ao meio. O mecanismo proposto consegue explicar satisfatoriamente os acontecimentos observados experimentalmente, como a ocorrência do processo antes e sua intensificação com a adição de um equivalente de ácido, a imparcialidade do processo frente adição de base e a redução do processo quando mais de um equivalente ácido é adicionado.

Visto que a primeira etapa do mecanismo proposto ocorre com uma transferência de próton intramolecular, o processo deverá se estender até que um equilíbrio entre as espécies seja alcançado na superfície do eletrodo. No entanto, para que mais espécies (H_2 melen) sejam reduzidas é necessário estabilizar as espécies que já sofreram redução (radical negativamente carregado) fazendo com que o equilíbrio seja deslocado para formação de mais radicais neutros que por sua vez formarão os dímeros. Quando um equivalente ácido é adicionado, o equilíbrio é deslocado favorecendo a estabilização do híbrido de ressonância na forma ceto-enamina mediante protonação do oxigênio carbonílico envolvido na ressonância, sendo essa etapa um processo limitante da reação. Quando

mais de um equivalente ácido é adicionado ao meio provoca uma redução gradual do processo decorrente de outra protonação, agora no nitrogênio imínico formando um radical positivamente carregado (menos estável). Adição de base (nucleófilo) ao meio não interfere na reação por dois motivos: a basicidade da espécie formada é muito maior (dificultando uma competição da base pelo próton) e a espécie formada é um nucleófilo que não dispõe de sítios eletrofílicos para interagir com a base. A Figura 21 resume as etapas envolvidas nesse processo.

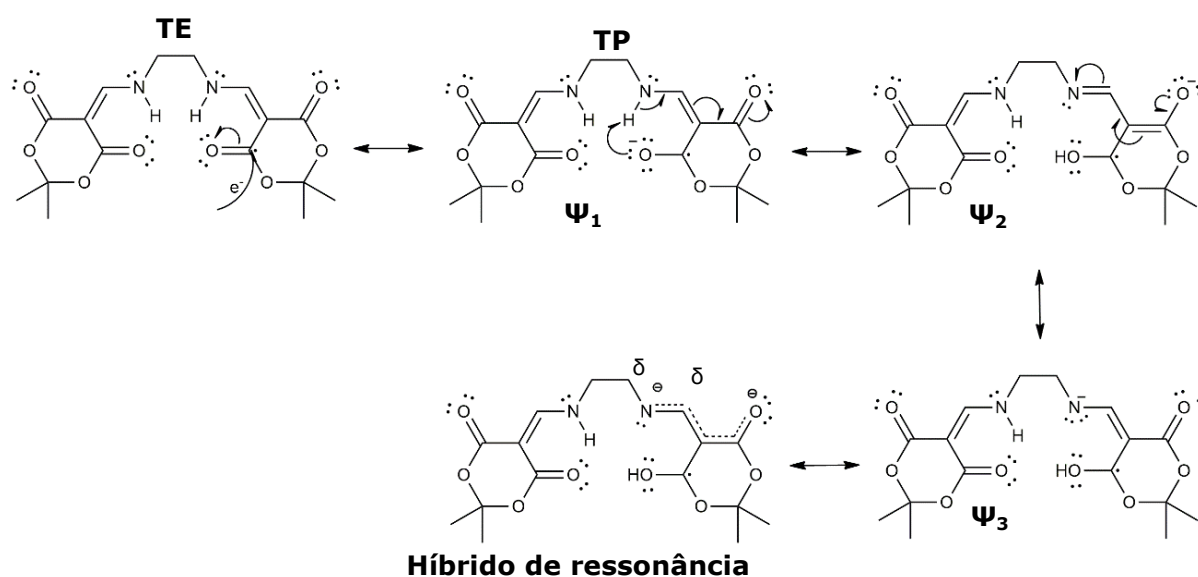


Figura 21 - Esquema das etapas envolvidas na possível dimerização do H₂melen iniciado com uma transferência eletrônica (TE) seguida por uma transferência de próton intramolecular (TP).

4.2.2 H_2Cy_2melen

O voltamograma do composto H_2Cy_2melen tem o perfil semelhante ao do H_2melen apresentando um único processo de redução em $-2,452 \pm 0,003$ V vs. $Ag|Ag^+$ (Figura 22), que é aproximadamente 12 mV mais negativo que o potencial encontrado para o H_2melen . Isso significa que a mudança estrutural provocada pelas substituições dos dois grupos dimetil presentes no H_2melen pelos dois grupos cicloexil presentes no H_2Cy_2melen influenciou pouco no comportamento redox da molécula. O processo de redução também se mostrou dependente da acidez do meio, semelhante ao H_2melen , e, por isso, somente os resultados encontrados na presença de um equivalente de ácido acético foram apresentados e discutidos.

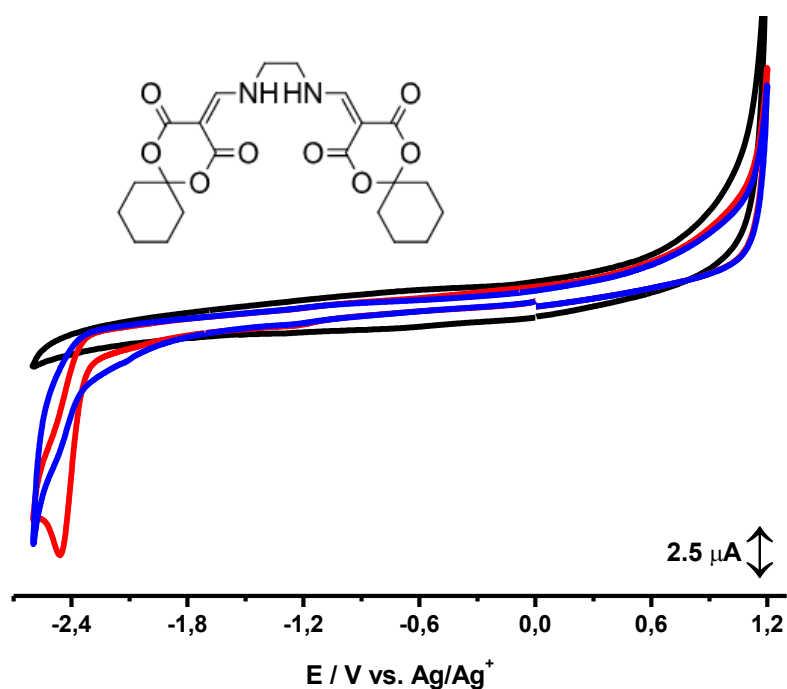


Figura 22 - Voltamogramas cíclicos das soluções do eletrólito de suporte (preto), e após a adição de 1 mmol L^{-1} de H_2Cy_2melen (azul), seguida de um equivalente de ácido acético (vermelho). $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Assim como o H₂melen, o processo de redução do H₂Cy₂melen é governado por difusão, concluído a partir da relação linear entre i_p e $v^{1/2}$ apresentada na Figura 23 ($i_p = -1,560 (\pm 0,069) \times 10^{-5} v^{1/2} - 3,293 (\pm 0,022) \times 10^{-7}$, $R^2 = 0,988$). O potencial de pico se mostrou dependente da velocidade de varredura e a inclinação da curva do potencial de pico em função do logaritmo da velocidade foi de 30 mV (Figura 24), $E_{pc} = -0,030(\pm 0,002) \log v - 2,470(\pm 0,002)$, $R^2 = 0,980$. Além disso, a ausência do pico reverso e a independência do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ com a velocidade (Figura 25) ajudaram a caracterizar o processo como irreversível. Aplicando os valores da inclinação ($\log v \times E_p$) e a média do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ nas relações encontradas para processos irreversíveis (Tabela 1), um αn médio próximo de 1,0 foi encontrado. O número de elétrons calculado por voltametria de pulso diferencial (Figura 26) foi de aproximadamente um elétron ($W_{1/2} = 114$ mV), que aplicando nas relações descritas forneceu um α próximo de 1,0.

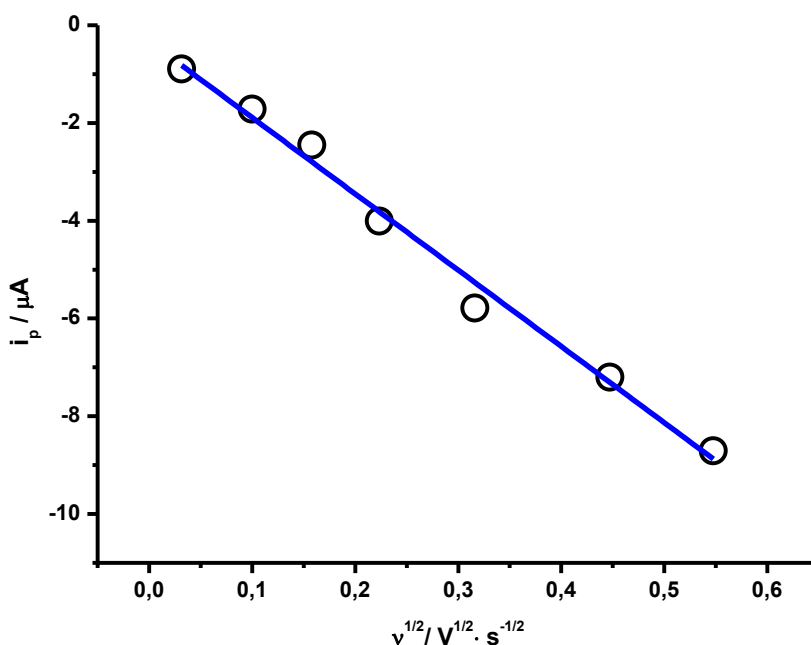


Figura 23 - Relação entre i_p e $v^{1/2}$ referente à redução do H₂Cy₂melen.

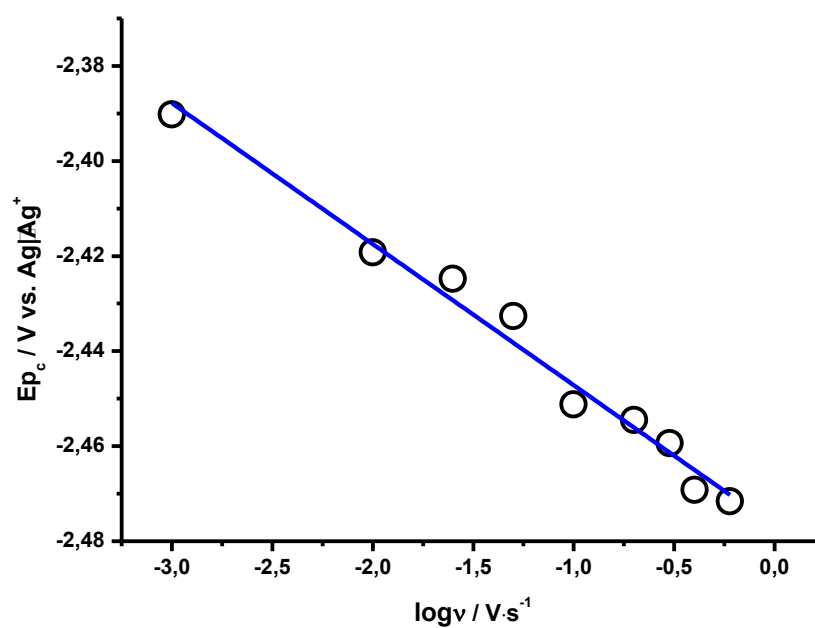


Figura 24 - Relação entre E_p e $\log v$ para o pico de redução do $\text{H}_2\text{Cy}_2\text{melen}$.

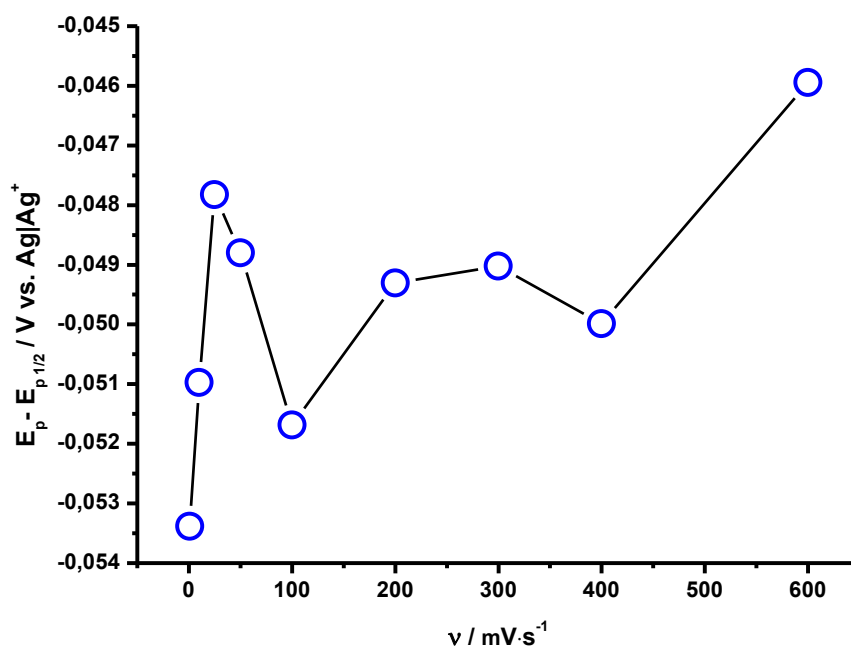


Figura 25 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de v referente à redução do $\text{H}_2\text{Cy}_2\text{melen}$.

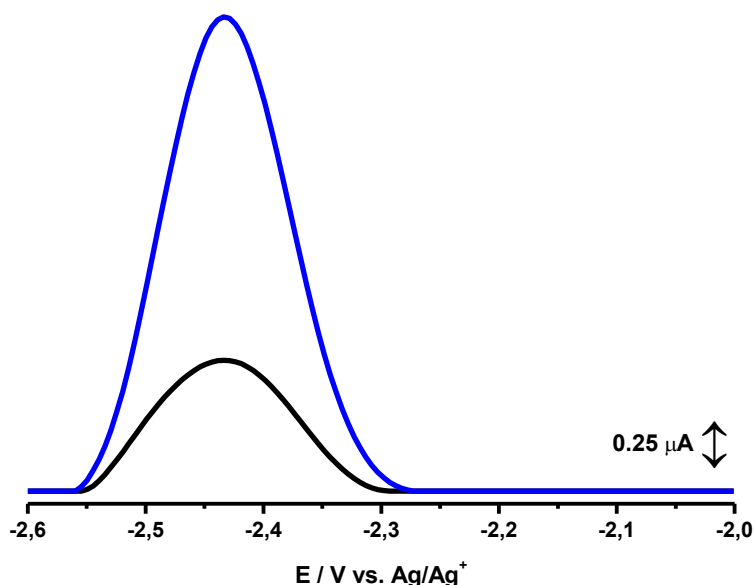


Figura 26 - Voltamogramas de pulso diferencial referente à redução do $\text{H}_2\text{Cy}_2\text{melen}$ antes (preto) e após a adição de um equivalente ácido (azul).

O coeficiente de difusão calculado para o $\text{H}_2\text{Cy}_2\text{melen}$ foi $2,85(\pm 0,02) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, duas vezes menor que o obtido para o H_2melen . Essa redução na velocidade de difusão era esperada, uma vez que uma molécula maior possivelmente proporciona uma interação maior com o solvente e o eletrólito dificultando sua difusão pelo meio.

O mecanismo proposto para o H_2melen explica igualmente a redução do $\text{H}_2\text{Cy}_2\text{melen}$ e seu comportamento em meio rico em ácido.

4.2.3 $\text{H}_2\text{melofen}$

A substituição da etilenodiamina pela *orto*-fenilenodiamina é a diferença estrutural encontrada entre os compostos H_2melen e $\text{H}_2\text{melofen}$. Essa substituição causa uma grande mudança no perfil voltamétrico da molécula levando o $\text{H}_2\text{melofen}$ a apresentar quatro processos redox, dois de redução – picos A e B em $-2,346 \pm 0,008 \text{ V}$ e $-1,995 \pm 0,018 \text{ V}$ vs.

$\text{Ag}|\text{Ag}^+$, respectivamente - e dois de oxidação – picos C e D em $-2.266 \pm 0,009 \text{ V}$ e $+1,035 \pm 0,012 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}|\text{Ag}^+$, respectivamente (Figura 27).

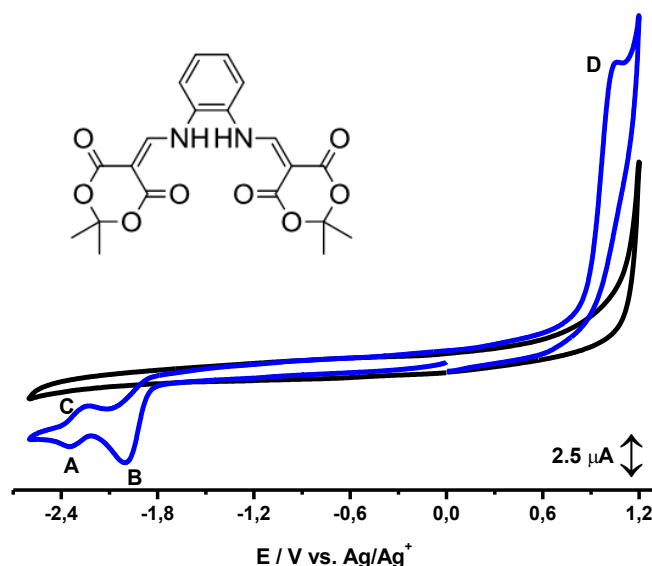


Figura 27 – Voltamogramas cíclicos das soluções do eletrólito de suporte (preto), e do eletrólito contendo 1 mmol L^{-1} do $\text{H}_2\text{melofen}$ (azul). $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

O pico A tem potencial próximo ao potencial apresentado pelo pico de redução do H_2melen . Apesar da proximidade, esses processos parecem ter origem distinta, visto que adições de ácido ao meio provocam alterações no perfil voltamétrico diferentes das observadas para o H_2melen . Para o $\text{H}_2\text{melofen}$ a adição de ácido provoca uma diminuição do pico A, enquanto intensifica o pico de redução do H_2melen . Em contrapartida, a adição de base ao meio não altera de forma substancial os picos A, B e C, porém causa um decréscimo significativo do pico D, que aumenta de intensidade frente à adição de ácido.

O pico B exibiu comportamento de um processo governado por difusão (Figura 28), $i_p = -1,245 (\pm 0,037) \times 10^{-5} \nu^{1/2} - 9,819 (\pm 1,598) \times 10^{-7}$, $R^2 = 0,991$, não apresentando pico reverso. O potencial de pico

apresentou relação linear com o logaritmo da velocidade de varredura (Figura 29), $E_{pc} = -0,036(\pm 0,001) \log v - 2,020(\pm 0,002)$, $R^2 = 0,993$. Já o parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ não apresenta relação linear com a velocidade (Figura 30). Dessa maneira, tal processo foi classificado como irreversível dentro da faixa de velocidade de 0,01 a 10 $V s^{-1}$, encontrando-se um αn médio de 0,8. O valor de $W_{1/2}$ encontrado por voltametria de pulso diferencial foi de 170 ± 15 mV, equivalente a aproximadamente 0,5 elétrons, permanecendo inalterado após adição de ácido. Entretanto, a adição de ácido provocou uma quase duplicação da intensidade da corrente. A adição de base não afetou significativamente o pico B.

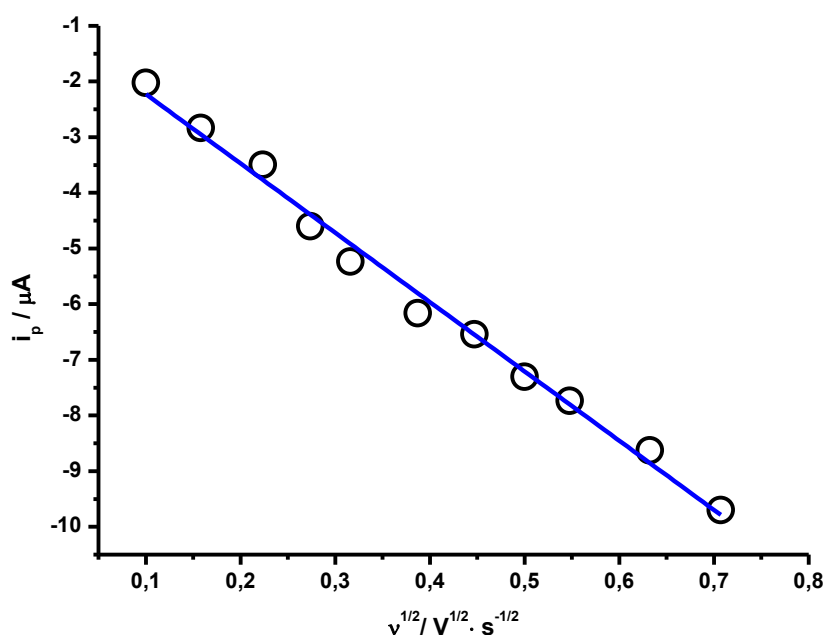


Figura 28 – Relação entre i_p e $v^{1/2}$ referente ao pico B do H_2 melofen.

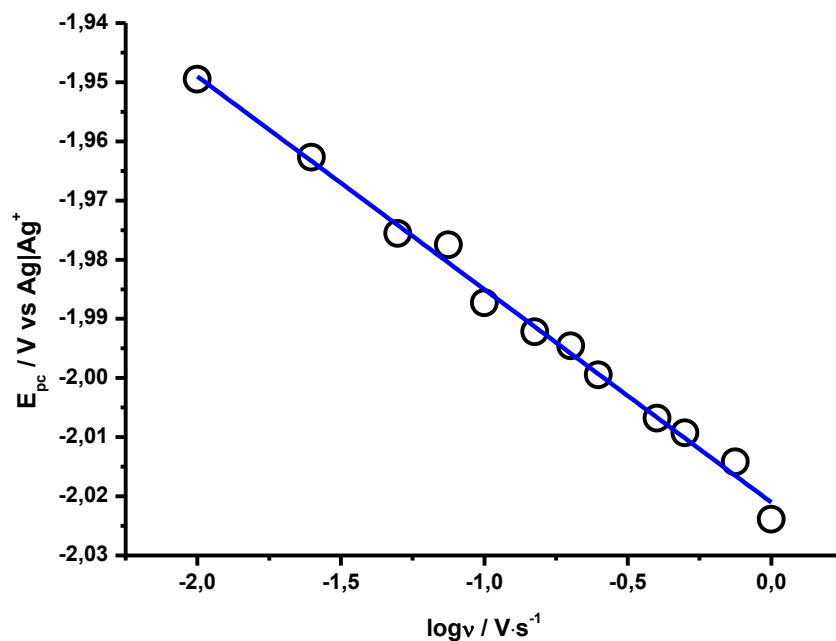


Figura 29 - Comportamento do i_p em função de $\log v$ relativo ao pico B do H₂melofen.

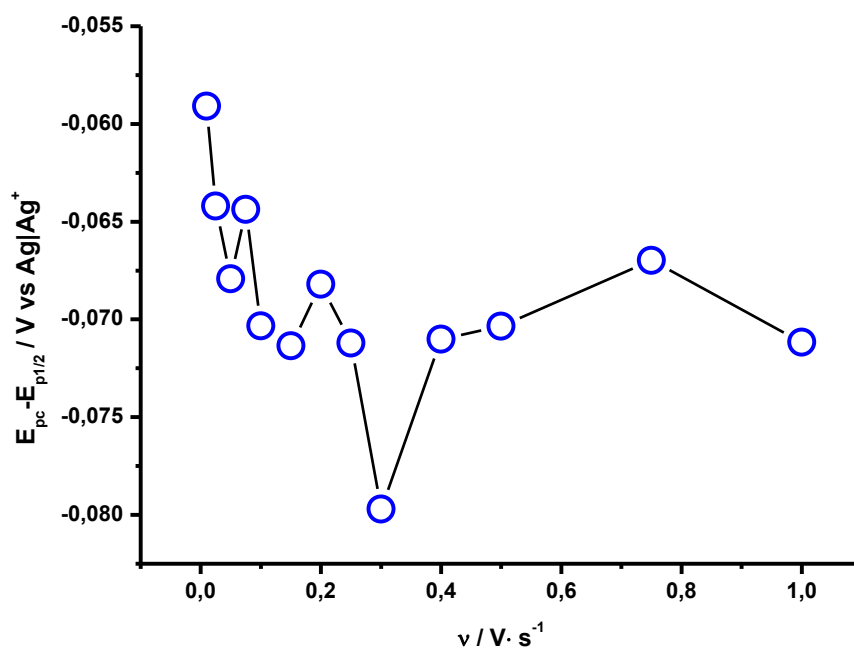


Figura 30 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de v relativa ao pico B do H₂melofen.

O processo correspondente ao pico D é uma oxidação governada por difusão (Figura 31), com $i_p = 2,566(\pm 0,078) \times 10^{-5} v^{1/2} + 4,079(\pm 2,553) \times 10^{-7}$, $R^2 = 0,994$. A relação linear existente entre o potencial de pico e o logaritmo da velocidade (Figura 32), com $E_{pc} = 0,051(\pm 0,001) \log v + 0,0921(\pm 0,002)$, $R^2 = 0,994$, juntamente com a ausência do pico reverso, somada à inexistência de relação linear entre o parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ e a velocidade (Figura 33), evidenciaram a ocorrência de um processo irreversível cujo αn é 0,8. A largura de pico à meia altura fornecida pela voltametria de pulso diferencial, $W_{1/2} = 120 \pm 9$ mV, refere-se a um processo envolvendo aproximadamente um elétron. Assim, o coeficiente de transferência eletrônica (α) estimado foi 0,8. Adição de ácido ou base causaram, respectivamente, uma leve intensificação ou atenuação dos processos.

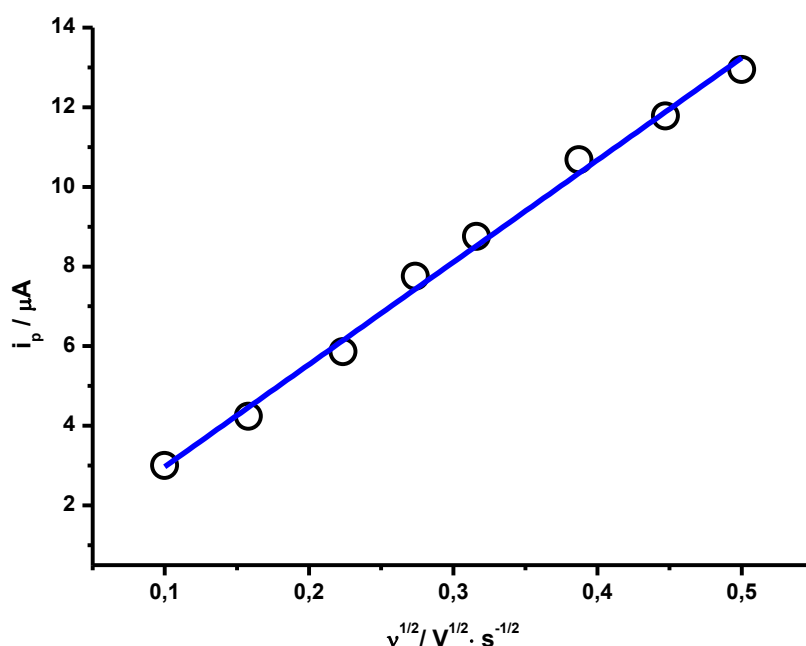


Figura 31 - Relação entre i_p e $v^{1/2}$ referente ao pico D do H₂melofen.

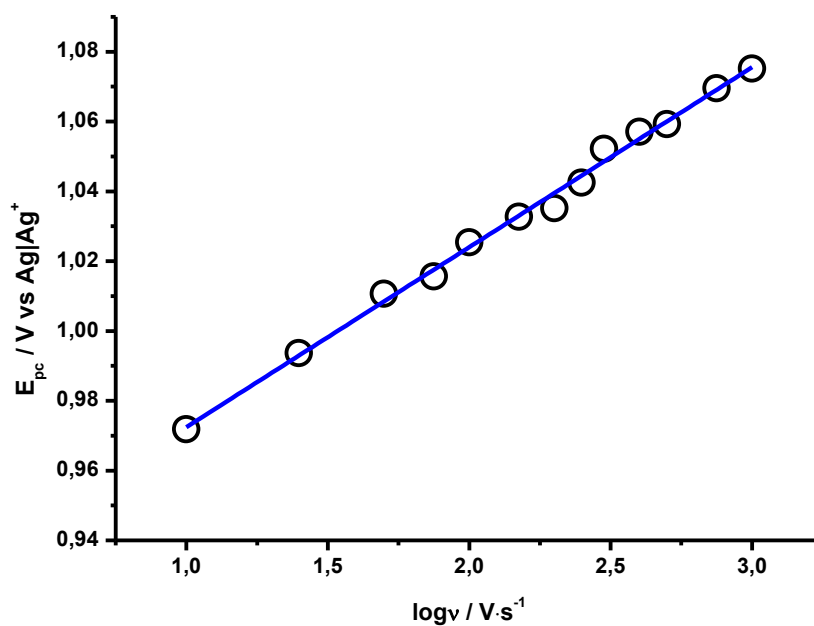


Figura 32 - Comportamento de i_p em função de $\log v$ relativo ao pico D do $H_2melofen$.

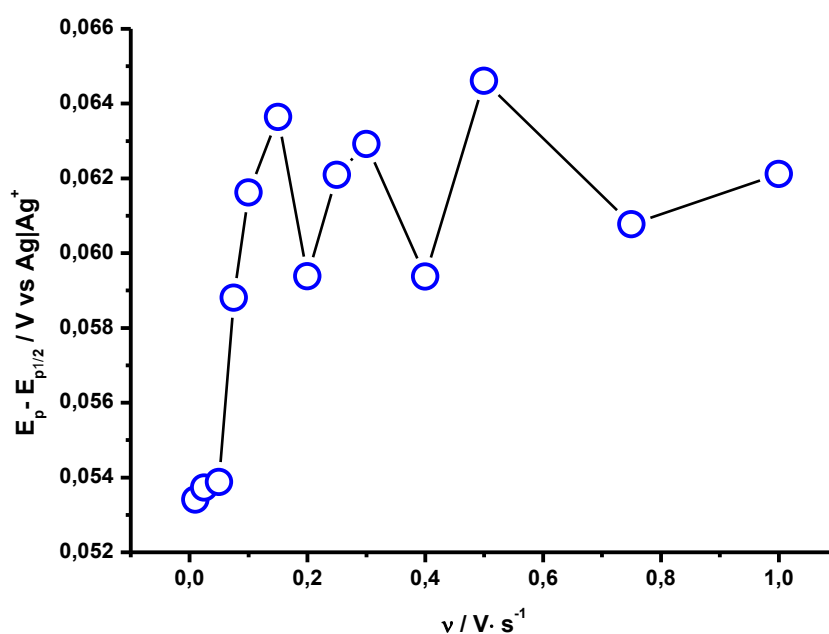


Figura 33 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de v relativo ao pico D do $H_2melofen$.

A presença de dois processos ocorrendo em sentidos contrários evidenciou aparentemente uma característica de um processo quase-reversível, uma vez que a diferença entre os potenciais dos picos A e C em $0,1 \text{ V s}^{-1}$ ($\Delta E_p = 88 \text{ mV}$) foi muito grande para cogitar uma reversibilidade. O gráfico da corrente de pico em função da velocidade (Equação: $i_p = 6,476(\pm 0,212) \cdot 10^{-6} v + 3,762(\pm 0,590) \cdot 10^{-7}$, $R^2=0,996$) relativo ao pico 'A' indicou a possível presença de um processo adsorptivo (Figura 34). Quando varreduras sucessivas foram realizadas foi notável a queda apresentada pela corrente elétrica (Figura 35) entre a primeira e a segunda varredura, fato comum em processos adsorptivos sem formação de filmes condutores. Além disso, o teste de adsorção descrito no procedimento experimental não indicou a presença de adsorção, visto que a varredura no eletrólito não exibiu sinal relativo ao processo A ou demais. O gráfico do logaritmo da corrente de pico em função do logaritmo da velocidade (Equação: $\log I = 0,721 \times \log v - 6,951$ (Figura 36)) foi usado para ajudar na investigação, tendo em vista que processos adsorptivos fornecem inclinações da curva próximas de um enquanto que processos difusionais fornecem valores próximos de 0.5 (WANG, 2000). O valor encontrado (0,72) situa-se no meio termo e por isso não corroborou com a investigação. Outro fato que chama atenção é o comportamento tipicamente reversível evidenciado pela independência entre a velocidade e os parâmetros: E_p (Figura 37) e $E_p - E_{p1/2}$ (Figura 38), quando a possível natureza adsorptiva do processo é colocada de lado.

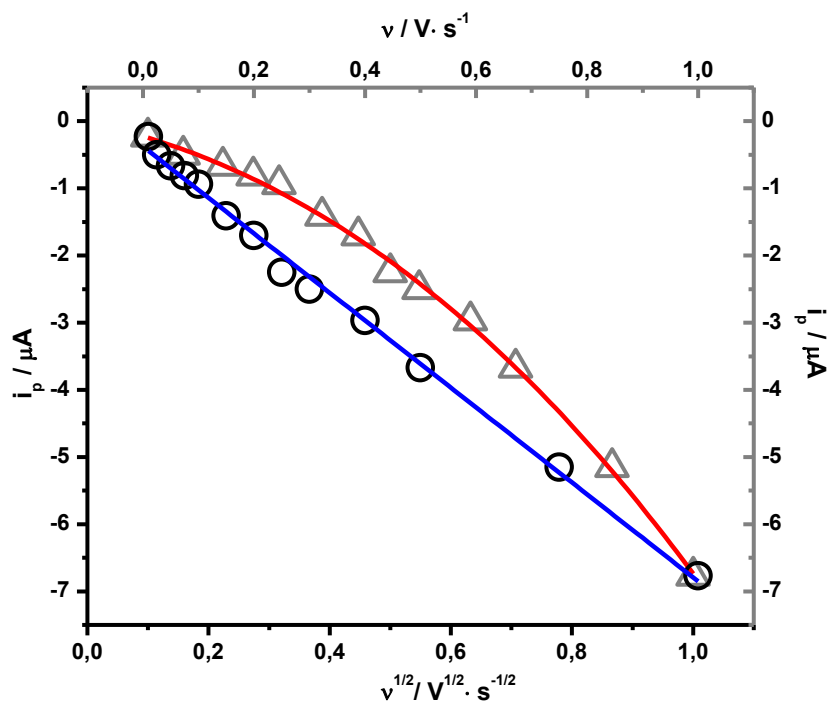


Figura 34 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ (vermelho) e i_p vs. v (azul) relativas ao processo A do H₂melofen.

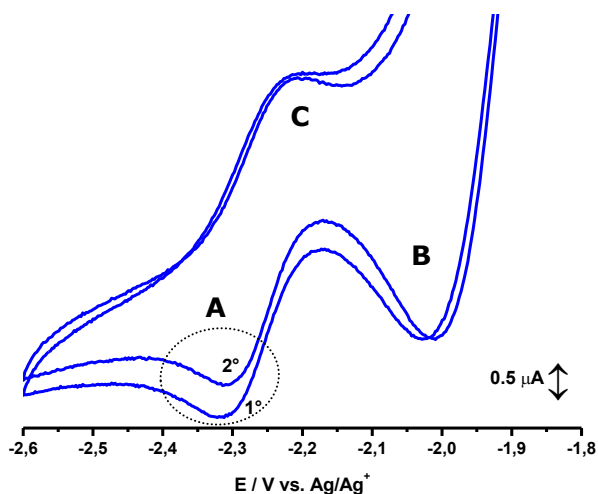


Figura 35 - Voltamogramas cíclicos registrados consecutivamente dando ênfase na queda de corrente entre a 1^o e 2^o varredura num possível processo adsorptivo no pico A do H₂melofen.

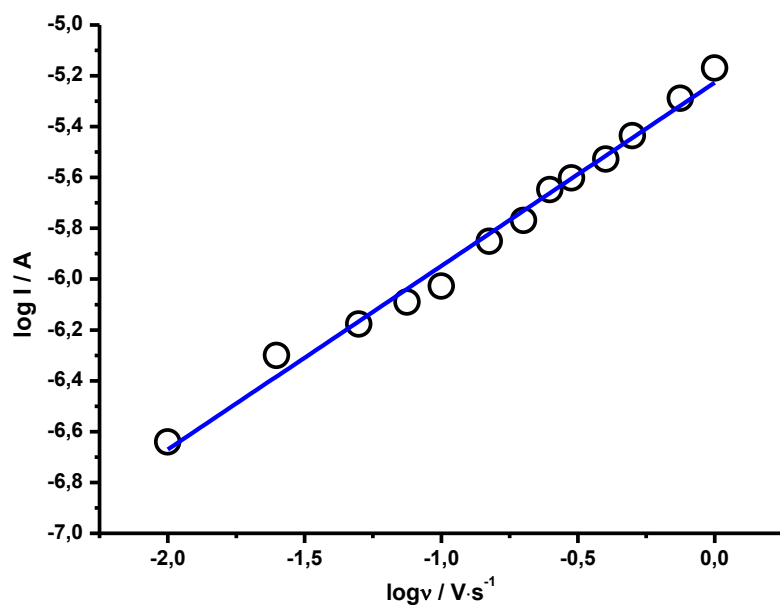


Figura 36 - Comportamento do logaritmo de i_p em função do logaritmo de v relativo ao pico A do $\text{H}_2\text{melofen}$.

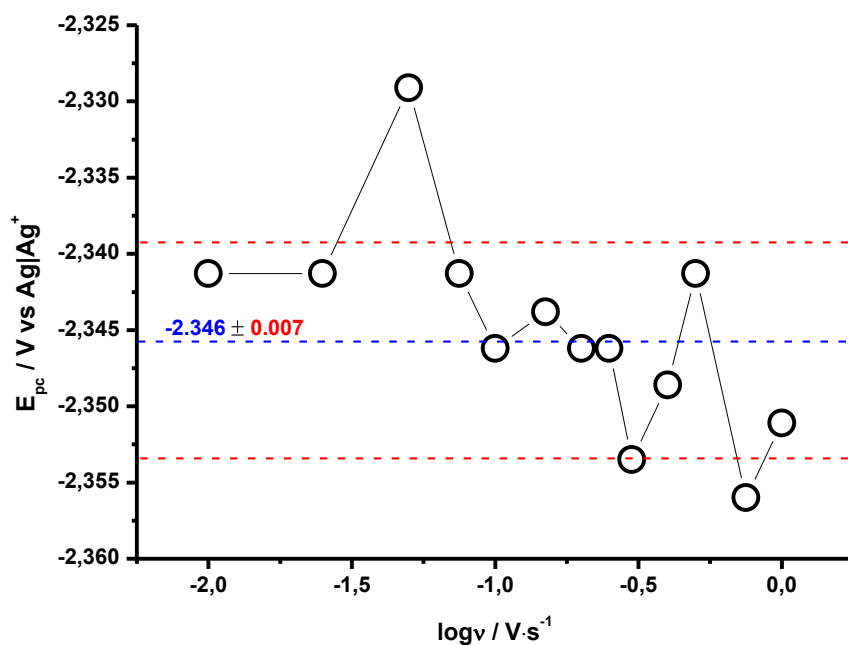


Figura 37 - Comportamento independente entre E_p e o logaritmo de v relativa ao processo de redução A do $\text{H}_2\text{melofen}$.

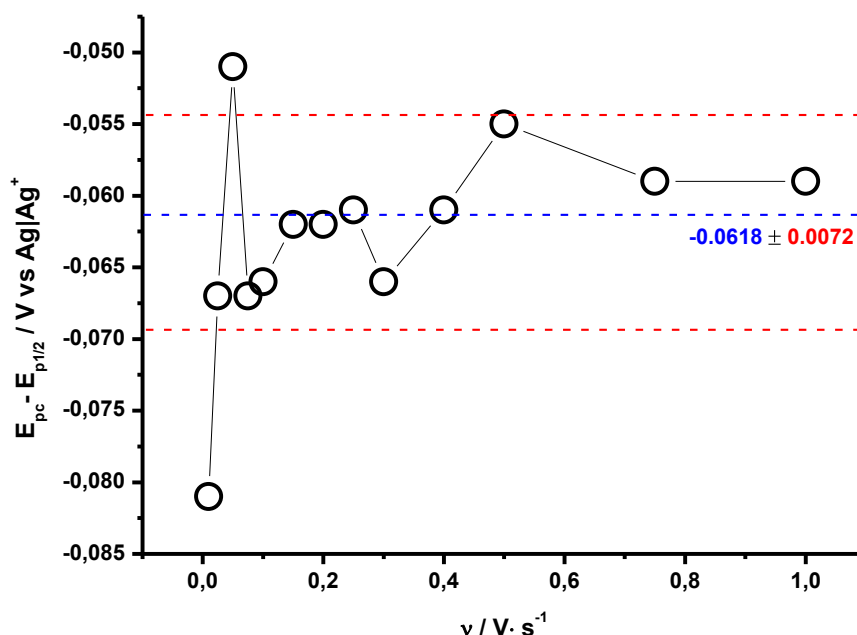


Figura 38 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função da v relativa ao processo de redução A do H₂melofen.

Diferentemente do pico A, o pico C exibiu um comportamento de um processo governado por difusão (Equação: $i_p = 4,715 (\pm 0,109) 10^{-6} v^{1/2} - 3,822 (\pm 0,593) 10^{-7}$, $R^2 = 0,993$), como mostra a Figura 39. Além disso, os parâmetros potencial de pico (Figura 40) e $E_p - E_{p1/2}$ (Figura 41) exibiram independência com a velocidade, semelhante ao comportamento exibido no processo A. Apesar da independência entre o potencial de pico e a velocidade, só observada em processos reversíveis, a voltametria de onda quadrada indicou uma independência entre os dois processos, além de confirmar a natureza irreversível do pico C. Sendo assim, foi possível estimar o valor de αn mediante o parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ (Figura 41) como sendo 0,6.

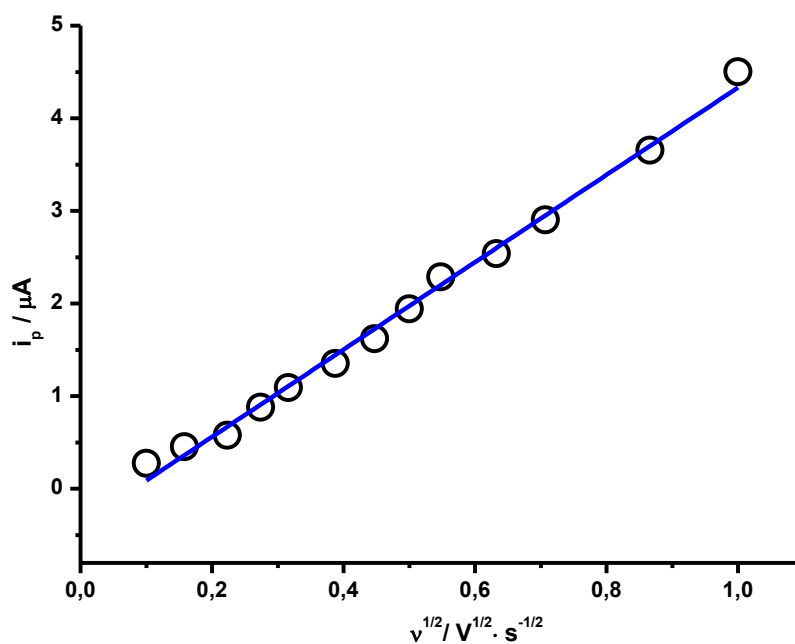


Figura 39 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativa ao processo C do H₂melofen.

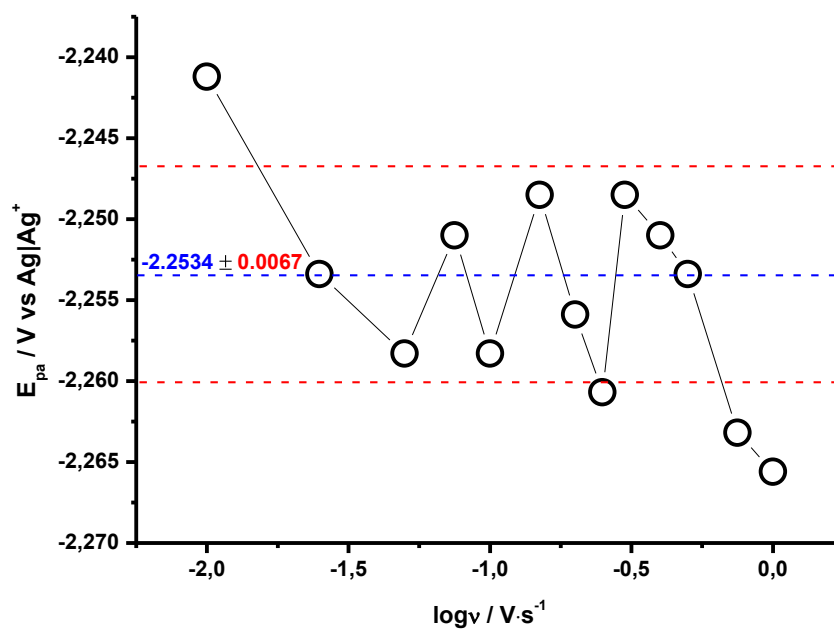


Figura 40 - Comportamento independente entre E_p e o logaritmo de v relativa ao processo de oxidação C do H₂melofen.

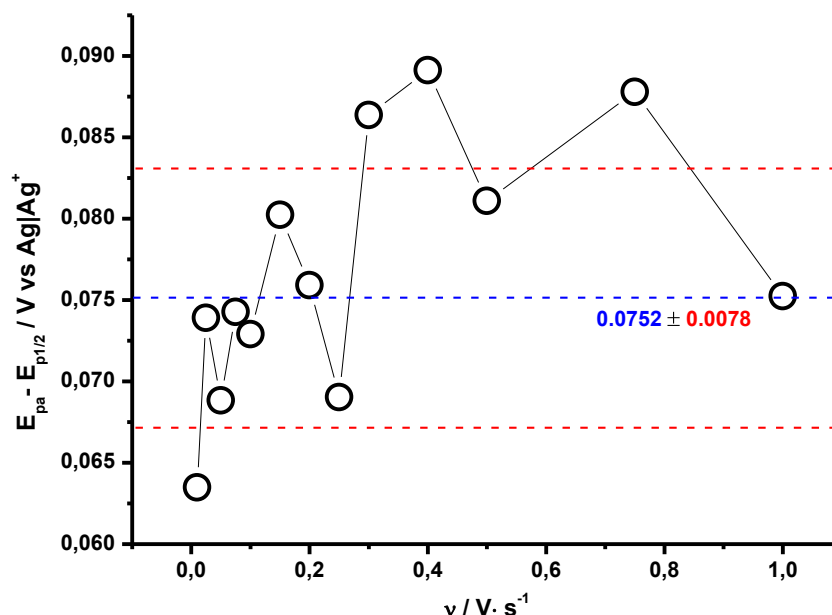


Figura 41 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de ν relativa ao processo de oxidação C do H_2 melofen.

Nos voltamogramas de onda quadrada da Figura 42 ficou evidente a ocorrência do processo A tanto na componente direta quanto na inversa, em iguais extensões, aparentando realmente tratar-se de um processo reversível quando o sentido positivo de varredura foi adotado (Figura 42). Além disso, a relação linear encontrada entre a corrente de pico e a raiz quadrada da frequência (Equação: $i_p = (1,295f^{1/2} - 2,695)10^{-6}$, $R^2=0.996$. (Figura 43)) indicou que o processo é reversível. A independência entre o potencial de pico com o logaritmo da frequência (Figura 44) indicou que o processo ocorre com adsorção do reagente e produto e, nesse caso, existe uma relação ($\Delta E_{p/2}=101/n$) entre largura de pico a meia altura ($\Delta E_{p1/2} = 113 \text{ mV}$ (Figura 45)) e o número de elétrons envolvidos no processo ($n = 0,9$ elétrons), que independe da amplitude e frequência dos pulsos (AVACA, MACHADO, 2003). Outro fato que chama atenção é a sobreposição do pico A na componente direta com outro pico que veio a

ser identificado como sendo o C, haja vista a coincidência entre seu potencial com o potencial de pico encontrado por voltametria cíclica (Figura 46).

No sentido positivo de varredura, os processos que ocorrem nas componentes direta e inversa, e são relativos ao pico A, exibem comportamento reversível. Contudo, na inversão do sentido de varredura foi percebida uma perda de reversibilidade por parte da componente direta (Figura 47 azul), referente ao processo A, que ocorria no sentido positivo de varredura. Esse fato sugeriu uma possível reação entre o produto de redução gerado em B com parte do produto de redução gerado em A, trazendo uma perda de reversibilidade ao processo.

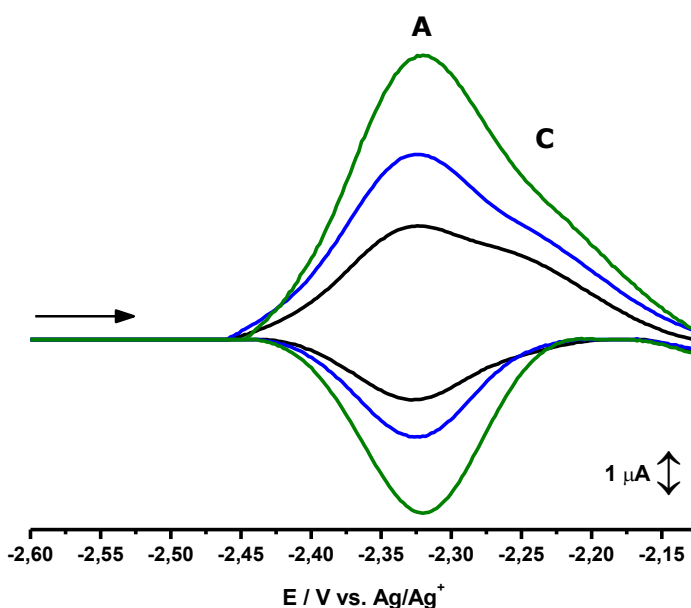


Figura 42 - Voltamogramas de onda quadrada relativos ao processo A/C do H₂melofen obtidos mediante varredura no sentido positivo de potencial usando as seguintes frequências: 60 (preto), 120 (azul) e 180 Hz (verde). $\Delta E_p = 30$ mV e $\Delta E_s = 2$ mV

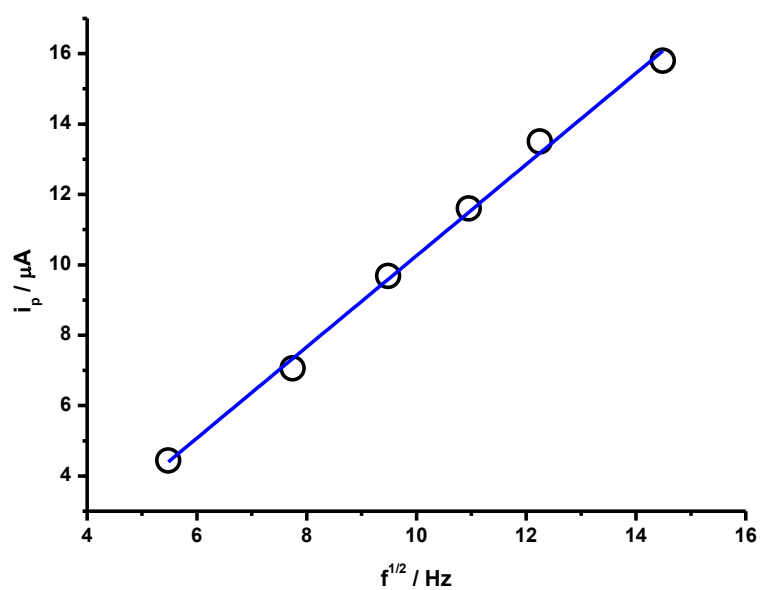


Figura 43 - Relação entre i_p vs. $f^{1/2}$ relativa ao processo A do H₂melofen encontrado na voltametria de onda quadrada.

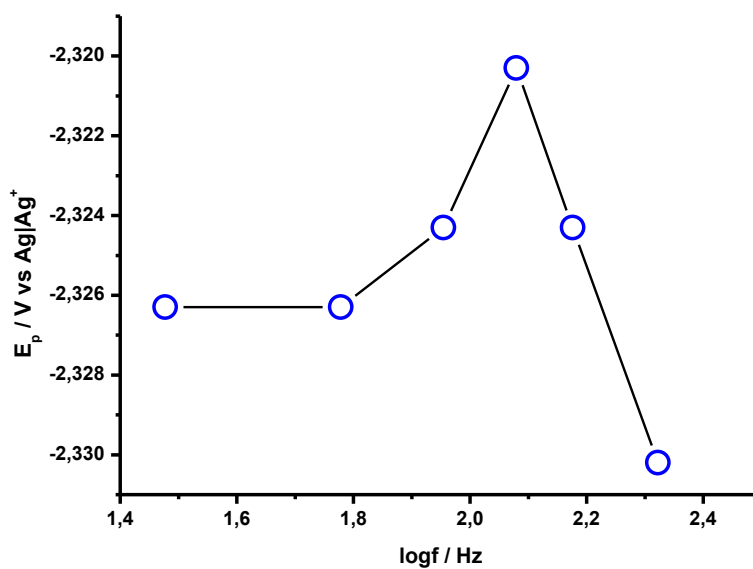


Figura 44 - Relação independente entre E_p e o logaritmo de f relativo ao processo A do H₂melofen encontrado por voltametria de onda quadrada.

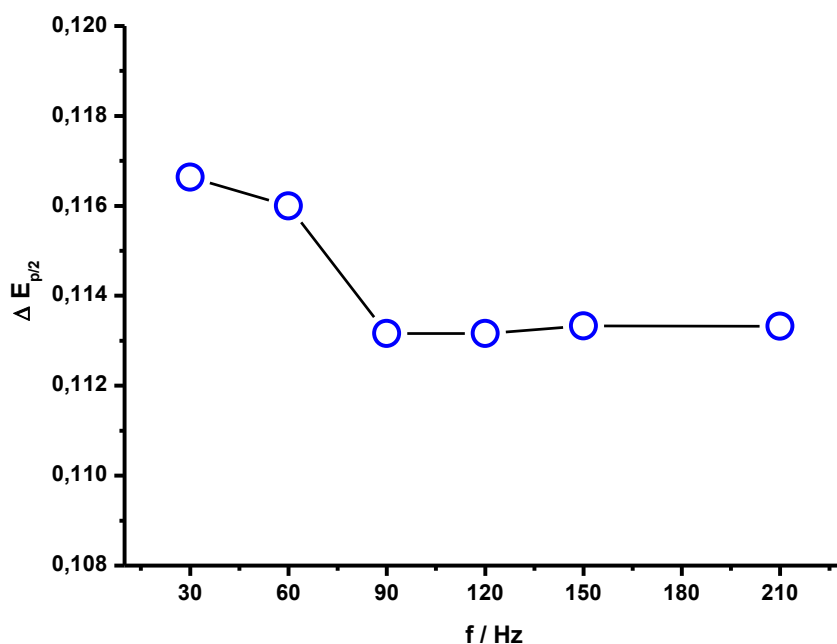


Figura 45 - Relação independente entre $\Delta E_{p1/2}$ e f relativa ao processo A do H₂melofen encontrado por voltametria de onda quadrada.

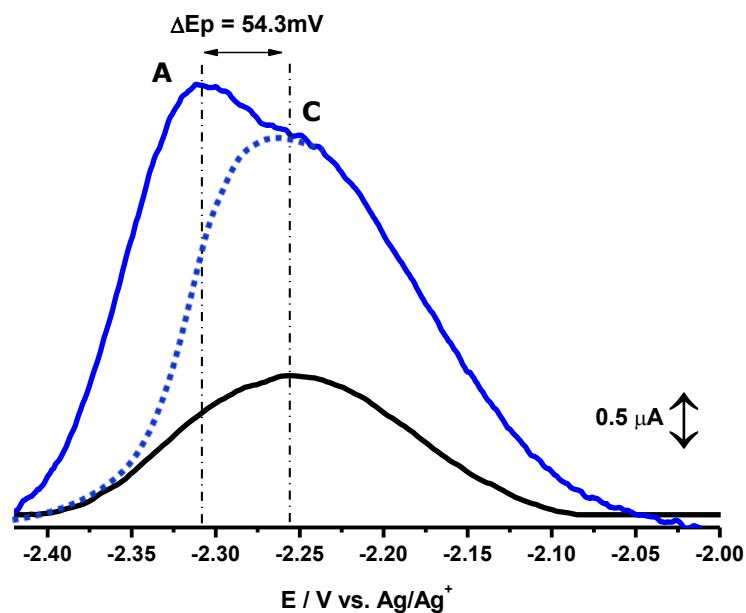


Figura 46 - Comparação entre o potencial do pico C da voltametria cíclica (preto) com o potencial do pico sobreposto ao pico A na componente direta da voltametria de onda quadrada.

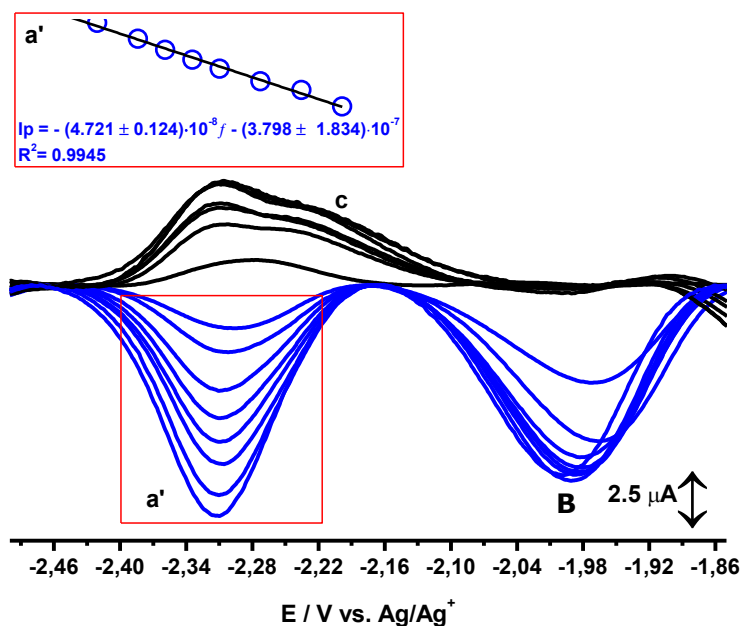


Figura 47 - Voltamogramas de onda quadrada relativos ao processo A/C do H₂melofen obtidos mediante varredura no sentido negativo de potencial usando frequências entre 30 e 270 Hz. $\Delta E_p=30$ mV, $\Delta E_s = 2$ mV.

A adição de ácido ao meio acarretou no desaparecimento dos processos A e C provocando um leve aumento do processo B (Figura 48). A adição de base afetou mais significativamente o processo D, sendo indiferente para os demais processos (Figura 49).

Os mecanismos referentes aos processos que ocorrem nos melofens não foram propostos, tendo em vista sua complexidade, sendo necessária a realização de mais estudos, principalmente de voltametria de onda quadrada, para completar as informações necessárias à sua proposição.

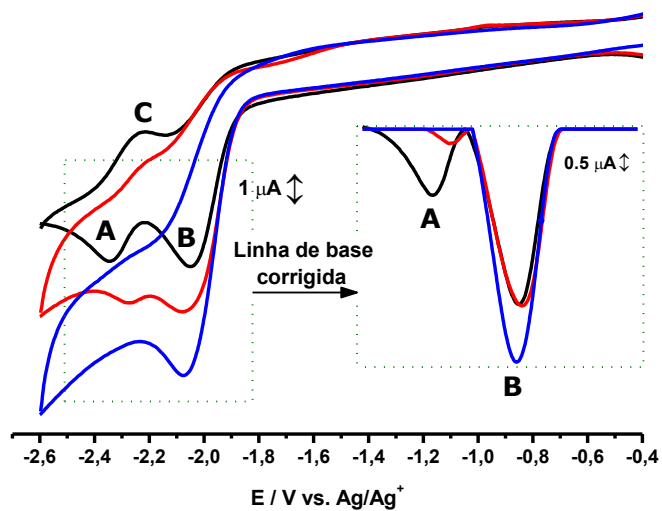


Figura 48 - Voltamogramas cíclicos referentes ao H₂melofen (preto) com 1 (vermelho) e quatro equivalentes de ácido (azul).

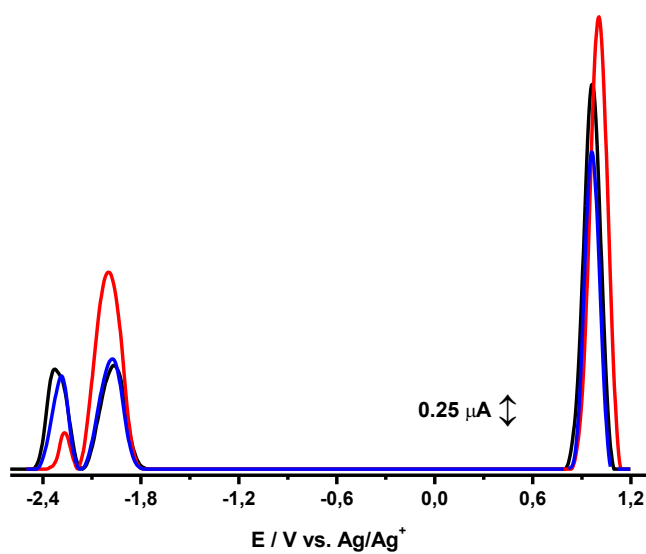


Figura 49 - Voltamogramas de pulso diferencial referentes ao H₂melofen (preto) com 1 equivalente de ácido (vermelho) ou base (azul).

4.2.4 $H_2Cy_2melofen$

O primeiro fato que chama atenção é a semelhança entre os perfis dos voltamogramas do $H_2melofen$ e do $H_2Cy_2melofen$, visto que ambos apresentam a mesma quantidade de processos aparecendo em potenciais muito próximos entre si (Figura 50).

O processo A aparece em $-2.347 \pm 0.002V$ vs $Ag|Ag^+$ contra $-2.346 \pm 0.008V$ vs $Ag|Ag^+$ apresentado pelo $H_2melofen$, uma diferença insignificante. Por outro lado, o comportamento da corrente de pico indicou que o processo é governado por difusão (Equação: $i_p = -1,017 (\pm 0,025)10^{-5}v^{1/2} + 2,641 (\pm 0,348)10^{-6}$, $R^2=0,993$ (Figura 51)), diferente do processo A apresentado pelo $H_2melofen$. A partir do comportamento independente entre o parâmetro $E_p-E_{p1/2}$ com a velocidade (Figura 52) e o ajuste linear entre o potencial de pico com o logaritmo da velocidade (Equação: $E_p = -0,033 (\pm 0,001)\log v - 2,364 (\pm 0,001)$, $R^2=0,989$, Figura 53), foi possível determinar que o processo é irreversível com um α_n de 0,8. A voltametria de pulso diferencial forneceu um $W_{1/2}$ de 119 ± 16 mV indicando o envolvimento de um elétron durante o processo

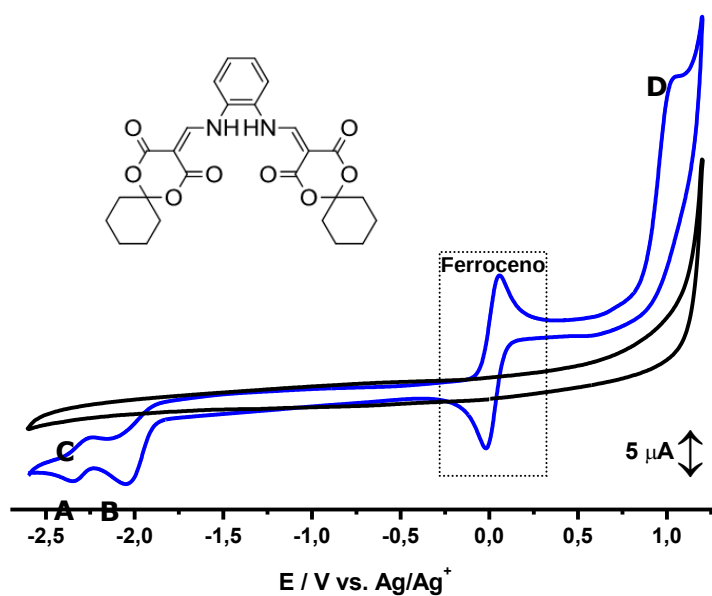


Figura 50 - Voltamograma cíclico da solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAP em DMF (preto) com 1 mmol L^{-1} do $H_2Cy_2melofen$ (azul). $v=0,1 \text{ V s}^{-1}$.

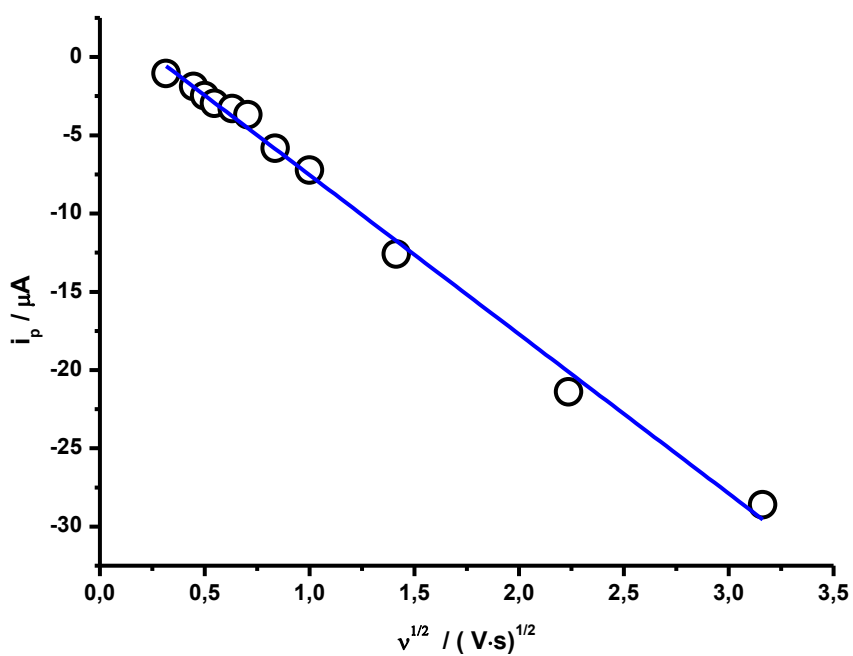


Figura 51 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativa ao processo A do $H_2Cy_2melofen$.

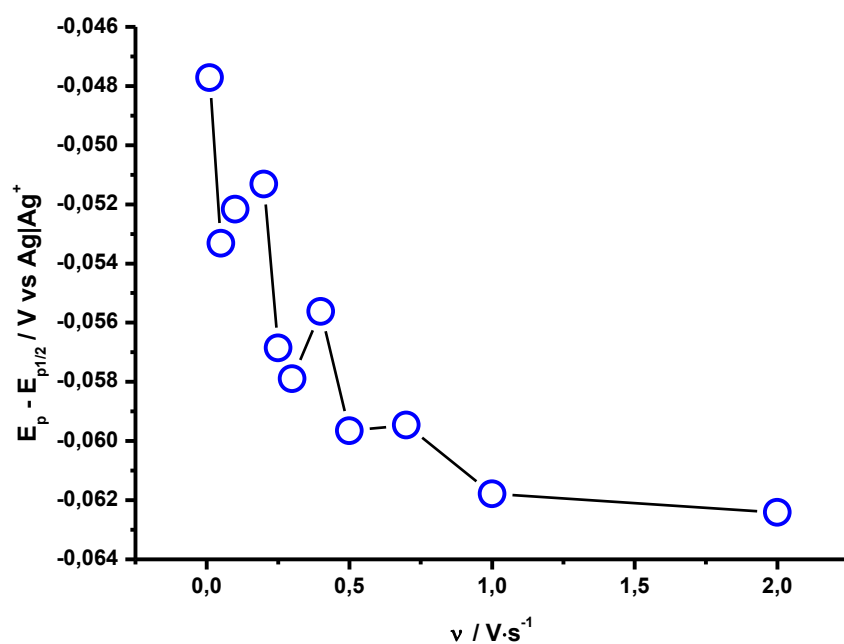


Figura 52 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de v relativa ao processo A do H_2Cy_2 melofen.

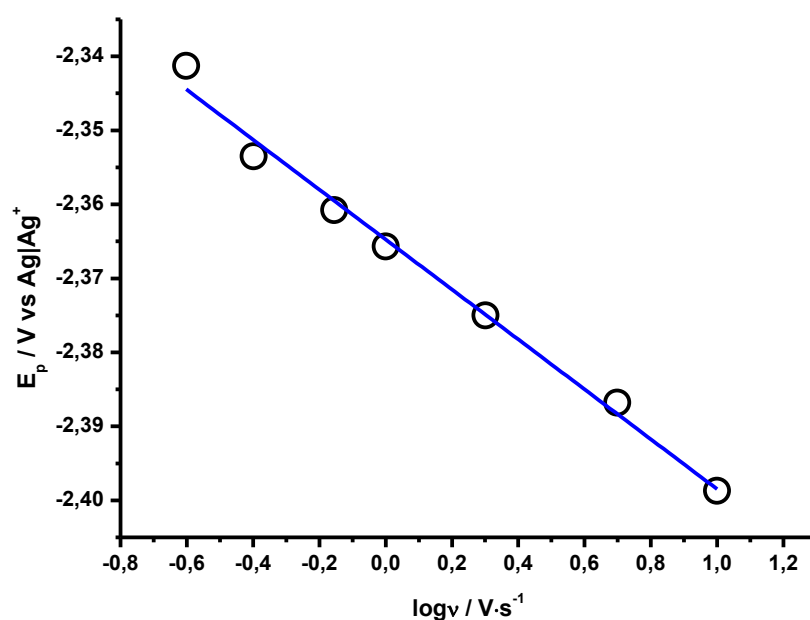


Figura 53 - Comportamento entre E_p vs. logaritmo de v relativo ao processo A do H_2Cy_2 melofen.

Assim como o processo B do H₂melofen, tal processo no H₂Cy₂melofen foi caracterizado como irreversível e governado por difusão (Equação: $i_p = -6,294 (\pm 0,291)10^{-6} v^{1/2} - 1,980 (\pm 0,181)10^{-6}$, $R^2=0,983$, Figura 54). A diferença $E_p - E_{p1/2}$ foi independente da velocidade fornecendo um valor médio de 70 mV (Figura 55), próximo ao fornecido no H₂melofen. Da mesma forma, a inclinação da curva entre o logaritmo da velocidade e o potencial de pico forneceu uma inclinação de 36 mV (Equação: $E_p = -0,036 (\pm 0,001)\log v - 2,036 (\pm 0,001)$, $R^2=0,984$, Figura 56). A partir de tais resultados foi possível chegar a um αn médio de 0,8, semelhante ao encontrado no H₂melofen. O potencial onde o pico B acontece em $0,1 \text{ V s}^{-1}$ é $-2,015 \pm 0,019 \text{ V vs Ag|Ag}^+$, sendo indistinguível do que ocorre no H₂melofen ($-1,995 \pm 0,018 \text{ V vs Ag|Ag}^+$) nas mesmas condições. Outra semelhança com o H₂melofen foi a dificuldade de identificar a quantidade de elétrons envolvidos no processo, visto que o $W_{1/2}$ de $170 \pm 14 \text{ mV}$ estava muito afastado do valor máximo de esperado (90 mV) para um processo envolvendo 1 elétron.

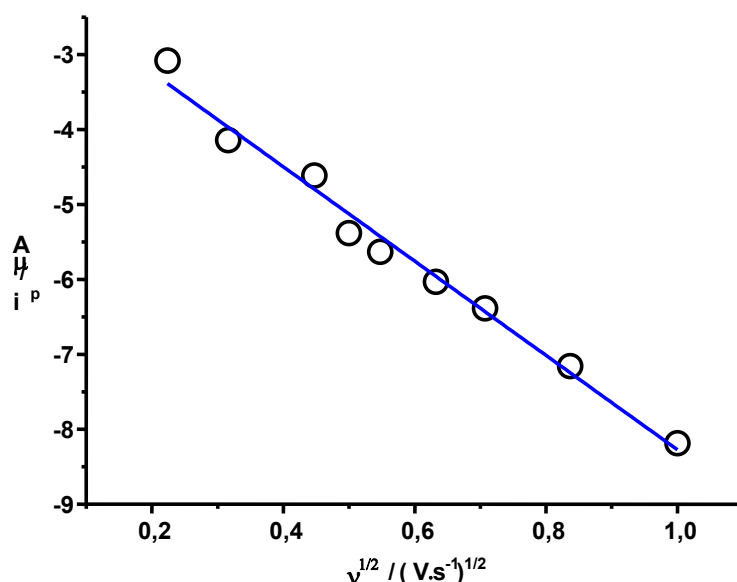


Figura 54 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativo ao processo B do H₂Cy₂melofen.

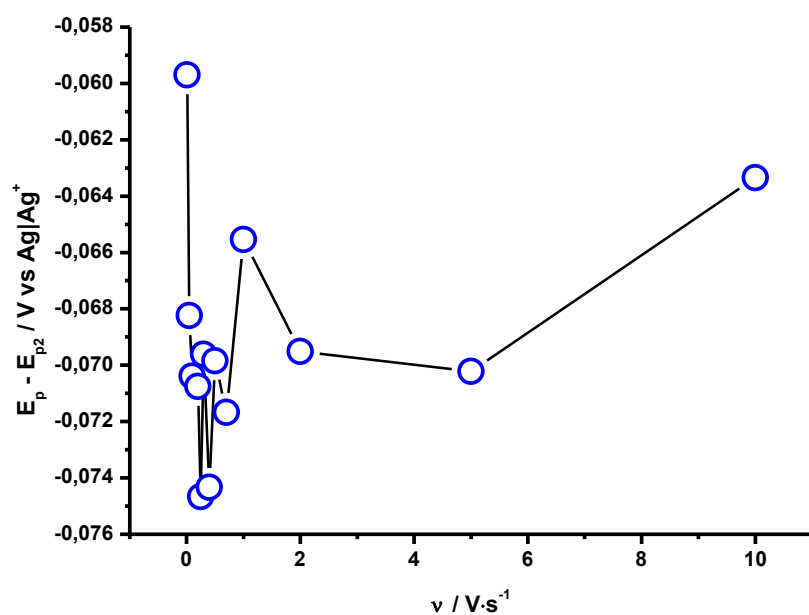


Figura 55 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de ν relativo ao processo B do $\text{H}_2\text{Cy}_2\text{melofen}$.

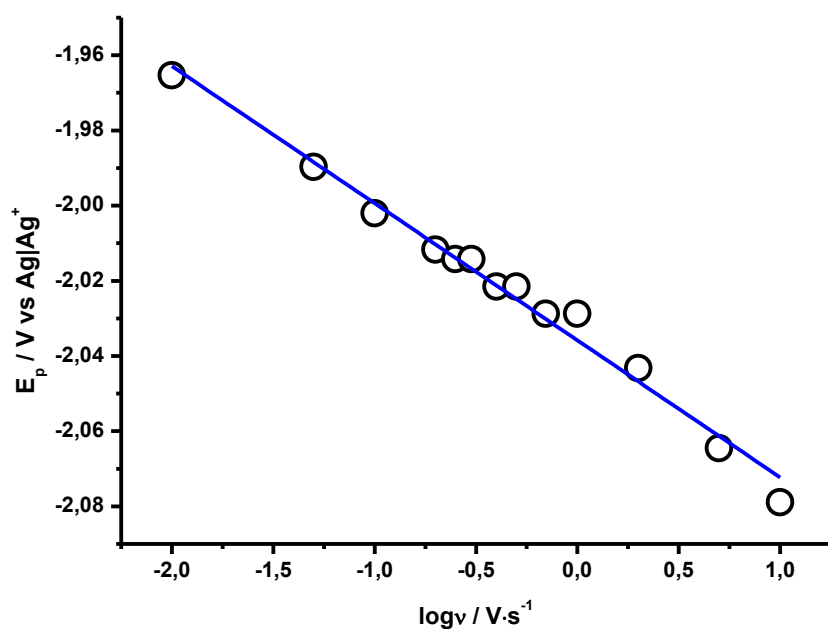


Figura 56 - Relação entre E_p e o logaritmo de ν relativo ao processo B do $\text{H}_2\text{Cy}_2\text{melofen}$.

O pico C acontece em $-2,266 \pm 0,004\text{V}$ vs $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ e trata-se de um processo governado por difusão (Equação: $i_p = 5,744 (\pm 0,151)10^{-6}v^{1/2} - 7,690 (\pm 1,415)10^{-7}$, $R^2=0,992$, Figura 57). O comportamento independente entre a diferença E_p-E_{p2} com a velocidade (Figura 58) juntamente com a ausência do pico reverso, indicaram um processo irreversível. O αn calculado para tal processo foi de 0,6. Assim como no $\text{H}_2\text{melofen}$, uma possível sobreposição entre os picos C e B no $\text{H}_2\text{Cy}_2\text{melofen}$ pode ser a causa do alargamento do pico B a meia altura e o não aparecimento do pico C na voltametria de pulso diferencial, e, dessa forma, são os motivos que não permitiram descobrir o número de elétrons envolvidos nesses picos.

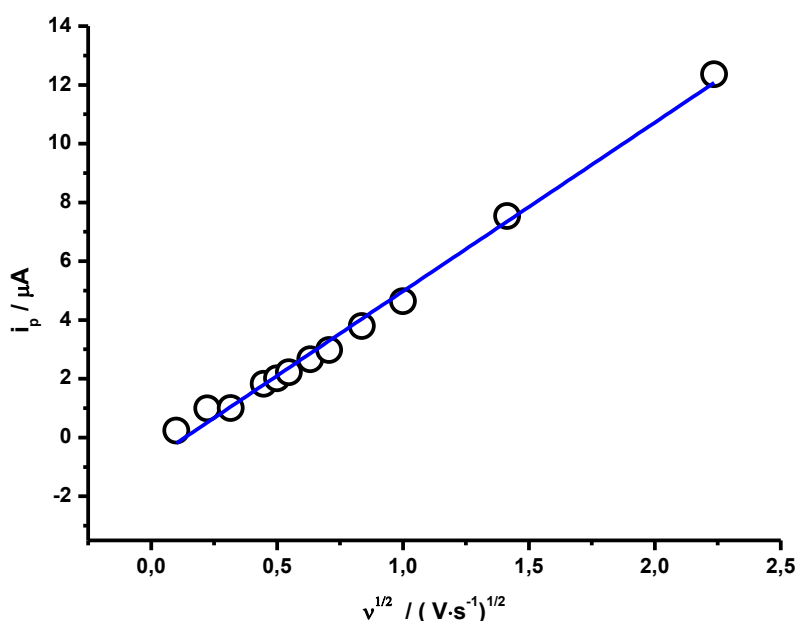


Figura 57 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativo ao processo C do $\text{H}_2\text{Cy}_2\text{melofen}$.

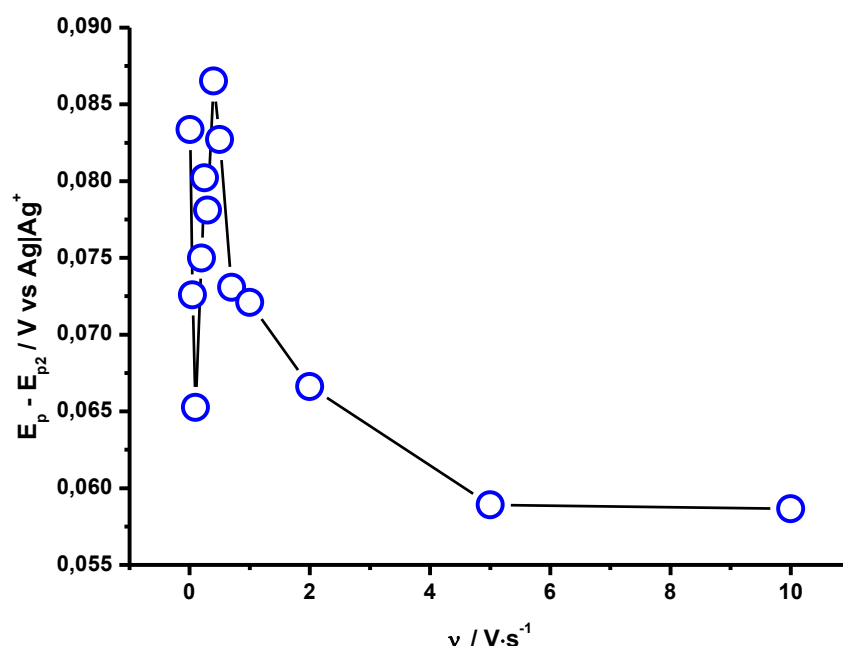


Figura 58 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de v relativo ao processo C do H_2Cy_2 melofen.

Todas as ferramentas indicaram a presença de um processo irreversível governado por difusão no processo D (Equação: $i_p = 7,145 (\pm 0,048)10^{-5}v^{1/2} - 7,632 (\pm 2,052)10^{-7}$, $R^2=0,997$, Figura 59). O αn calculado usando a diferença $E_p - E_{p2}$ (Figura 60) foi de 0,6. O número de elétrons estimado pela voltametria de pulso diferencial foi aproximadamente um ($W_{1/2}=110 \pm 12$ mV). O potencial onde esse pico ocorre é $1,005 \pm 0,009V$ vs. $Ag|Ag^+$, próximo ao do H_2 melofen.

A comparação entre o comportamento apresentado no H_2 melofen e H_2Cy_2 melofen fica restrita somente ao processo A, uma vez que os demais processos mostraram-se semelhantes. O processo A do H_2 melofen não foi difusional, ao contrário do H_2Cy_2 melofen, ocorrendo adsorção do produto e reagente. Essa é a mais notável diferença que pode ser atribuída a mudança estrutural das espécies. Como foi dito anteriormente, os

processos referentes aos melofens serão melhor estudados para posteriormente proposição dos mecanismos de eletrodo.

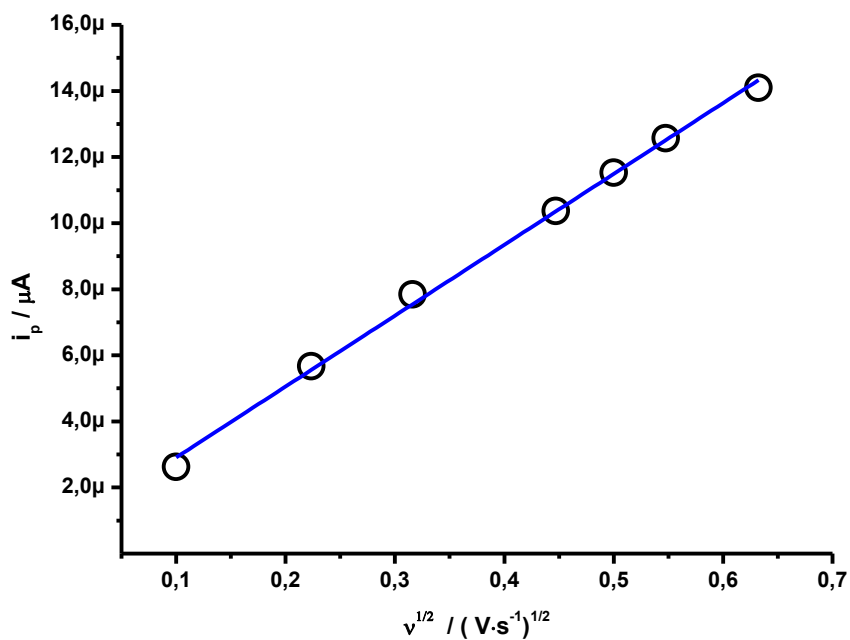


Figura 59 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativo ao processo D do H_2Cy_2 melofen.

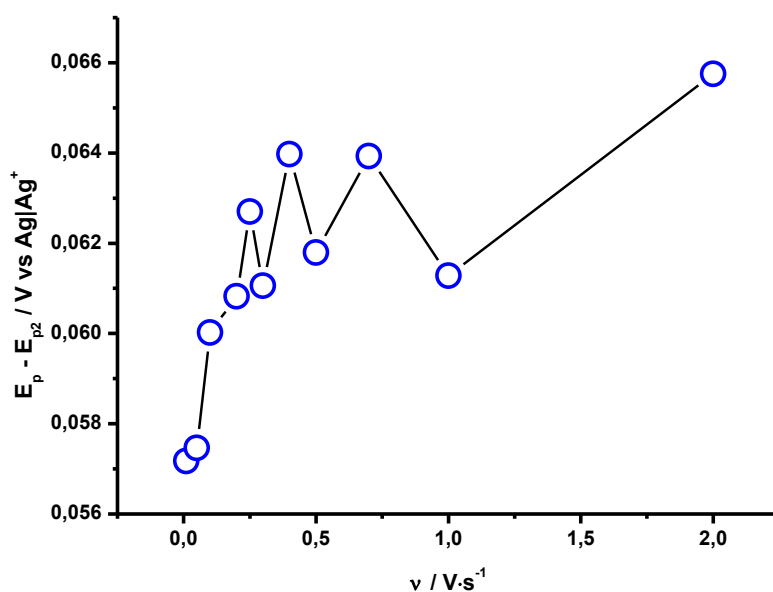


Figura 60 - Comportamento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ em função de v relativo ao processo D do H_2Cy_2 melofen.

4.2.5 $Mn^{II}(Cy_2Melofen)$

A primeira característica que chama a atenção é o desaparecimento dos sinais provenientes das duas reduções e a oxidação (região catódica) presentes nos melofens. Esta grande diferença é causada simplesmente pela entrada do manganês no sítio tetradentado N_2O_2 , provocando uma reorganização eletrônica explicitamente evidenciada pela mudança de perfil nos voltamogramas do $H_2Cy_2melofen$ e de seu complexo. Essa mudança de perfil sugere uma estreita relação entre regiões do sítio tetradentado e os processos que ocorrem na região catódica do composto $H_2Cy_2melofen$. Além disso, o desaparecimento do principal pico de oxidação (aproximadamente 1 V vs Ag/Ag^+) também parece estar relacionado, mesmo que indiretamente, com esse sítio de coordenação. O voltamograma do complexo não é caracterizado somente pelo desaparecimento dos sinais encontrados no composto $H_2Cy_2melofen$, juntamente com esses desaparecimentos, há o surgimento de dois picos, sendo uma redução em $0,041 \pm 0,010$ V vs $Ag|Ag^+$ e uma oxidação em $0,178 \pm 0,010$ V vs $Ag|Ag^+$ ocorrendo em regiões de baixas energias (potenciais próximos de zero) (Figura 61).

Devido à inexistência de outros picos, a faixa de trabalho foi delimitada somente a região onde aparecem os processos do complexo e consequentemente todos os estudos de caracterização foram realizados nesse intervalo (Figura 62).

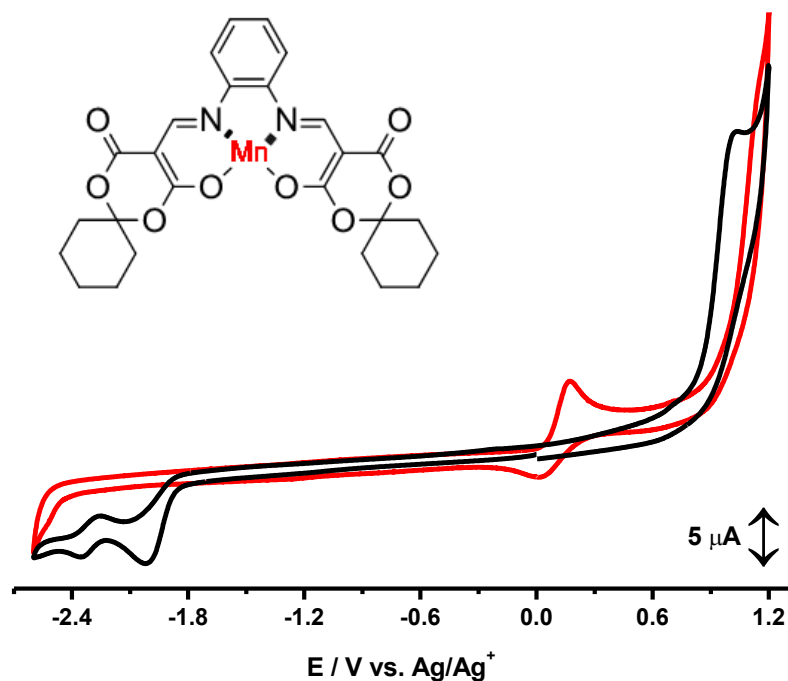


Figura 61 - Voltamogramas cíclicos das soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAP em DMF com 1 mmol L^{-1} do $\text{H}_2\text{Cy}_2\text{melofen}$ (preto) ou do $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Cy}_2\text{melofen})$ (vermelho). $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

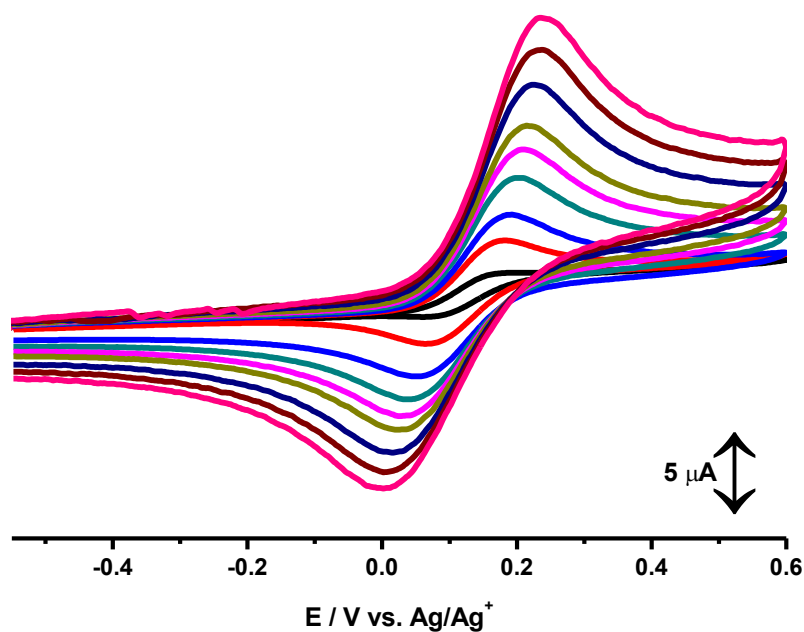


Figura 62 - Voltamogramas cíclicos da solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAP em DMF com 1 mmol L^{-1} do $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Cy}_2\text{melofen})$ registrados em várias velocidades.

Os dois processos foram caracterizados como difusionais (Equações: $i_{pc} = -1.036 (\pm 0.045)10^{-5}v^{1/2} - 6,347 (\pm 2,750)10^{-7}$, $R^2=0,985$, $i_{pa} = 1.176 (\pm 0.030)10^{-5} v^{1/2} - 3,482 (\pm 1,882)10^{-7}$, $R^2=0,995$, Figura 63) apresentando uma relação entre as correntes de pico anódica e catódica próximas de um (Figura 64). Esse fato aponta duas possibilidades: o processo é reversível, ou o processo é quase reversível possuindo um coeficiente de transferência eletrônica igual a 0,5. O comportamento de dependência entre o parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ com a velocidade confirmou o processo como quase reversível (Figura 65) e forneceu mediante aplicação das relações previstas (tabela 1 - $|E_p - E_{p1/2}|$) para processos quase reversíveis, um $n = 1,0$. Empregando a relação entre o potencial de pico e o logaritmo da velocidade (Equação: $E_p = -0,048 (\pm 0,001)\log v + 0,014 (\pm 0,001)$, $R^2=0,994$, Figura 66), usando um alfa de 0,5, pode-se chegar a um n de 1,22.

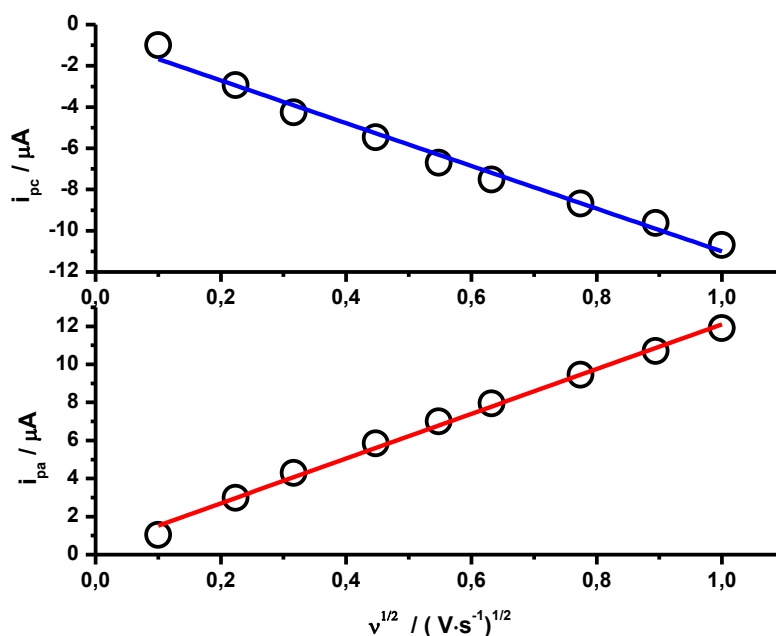


Figura 63 - Relação entre i_p catódica (azul) e anódica (vermelho) em função de $v^{1/2}$ relativo ao processo do $Mn^{II}(Cy_2melofen)$.

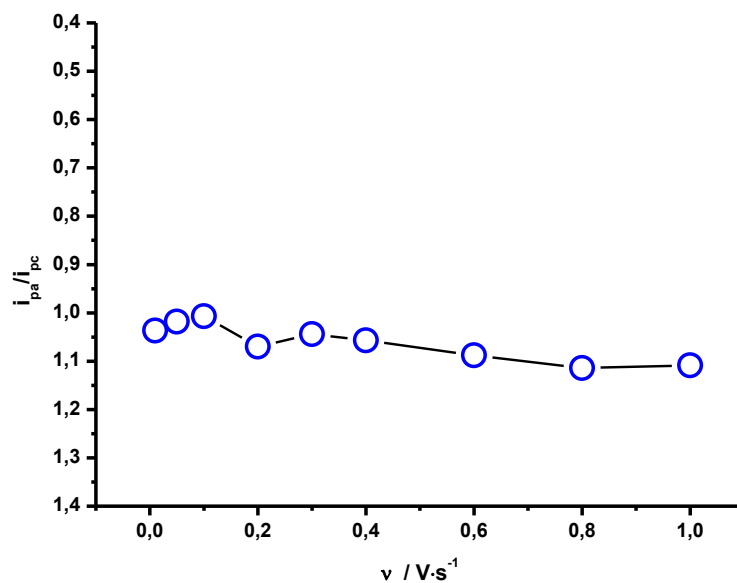


Figura 64 - Relação entre i_p anódica e catódica encontrada para o processo no $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Cy}_2\text{melofen})$.

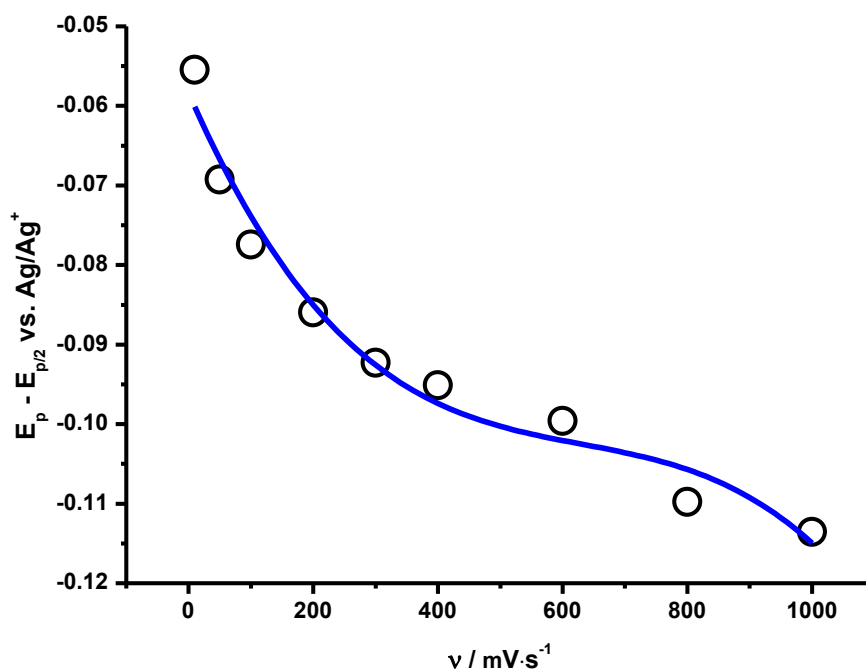


Figura 65 - Comportamento dependente entre o parâmetro $E_p - E_{p/2}$ e v relativo ao processo no $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Cy}_2\text{melofen})$.

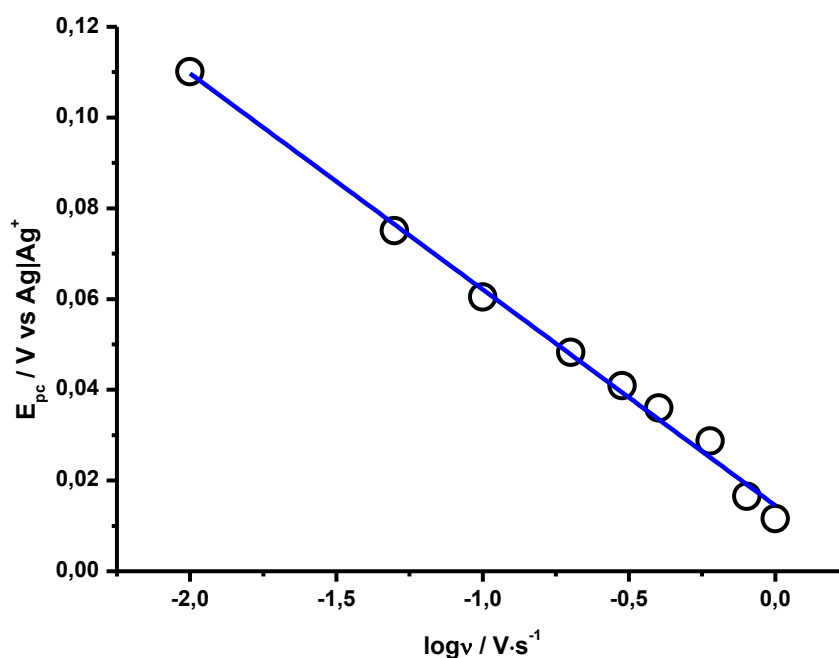
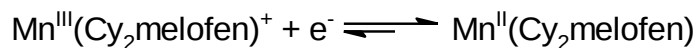


Figura 66 - Comportamento dependente entre E_p e o logaritmo de v relativo ao processo no $Mn^{II}(\text{Cy}_2\text{melofen})$.

Esse processo quase reversível foi atribuído ao metal, principalmente devido à baixa energia envolvida. Assim, o manganês que está no estado de oxidação II passa para um estado de oxidação III e em seguida volta ao estado inicial, sendo a forma Mn^{II} mais favorável termodinamicamente.



4.2.6 Ni^{II} (Melofen)

Assim como no Mn^{II} (Cy₂melofen), a primeira característica que chama a atenção no Ni^{II} (melofen) é o desaparecimento dos processos redox existentes no composto desmetalado (Figura 67) situados na região catódica. Esse fato fortalece ainda mais a hipótese do envolvimento de regiões próximas ao sítio tetradentado nesses processos mais catódicos.

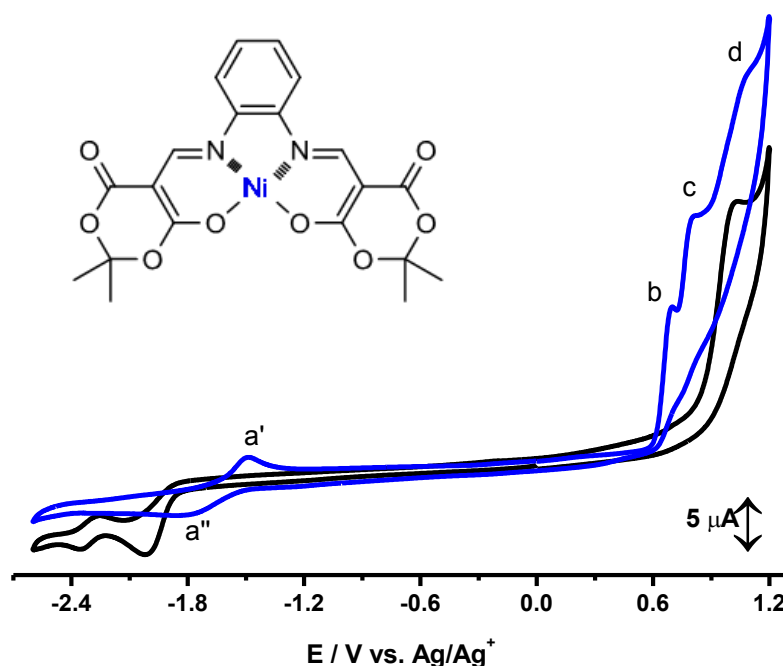


Figura 67 - Voltamogramas cíclicos de soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAP em DMF com 1 mmol L^{-1} de $\text{H}_2\text{melofen}$ (preto) ou Ni^{II} (melofen) (azul). $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

O voltamograma desse complexo é caracterizado pela ocorrência de cinco processos, a', a'', b, c e d. Os processos a' e a'' ocorrem respectivamente em $-1.497 \pm 0.018 \text{ V}$ e $1.792 \pm 0.061 \text{ V vs Ag|Ag}^+$ e trata-se de um processo quase reversível governado por difusão (Equação: $i_p = 1,091 (\pm 0,027) 10^{-5} \nu^{1/2} + 1,351 (\pm 0,168) 10^{-8}$, $R^2 = 0,995$, Figura 68). Essa conclusão foi mediada principalmente pela dependência entre o parâmetro $E_p - E_{p2}$ com a velocidade (Figura 69). Ainda com o

auxílio deste parâmetro foi possível calcular o número de elétrons e o coeficiente de transferência eletrônica, aplicando as relações da última linha da tabela 1, como sendo respectivamente 1,06 e 0,7. O número de elétrons também foi estimado por voltametria de pulso diferencial que forneceu um $W_{1/2}$ de $(97,3 \pm 2,7 \text{ V})$, ou seja, um n de 0,92, ou aproximadamente 1.

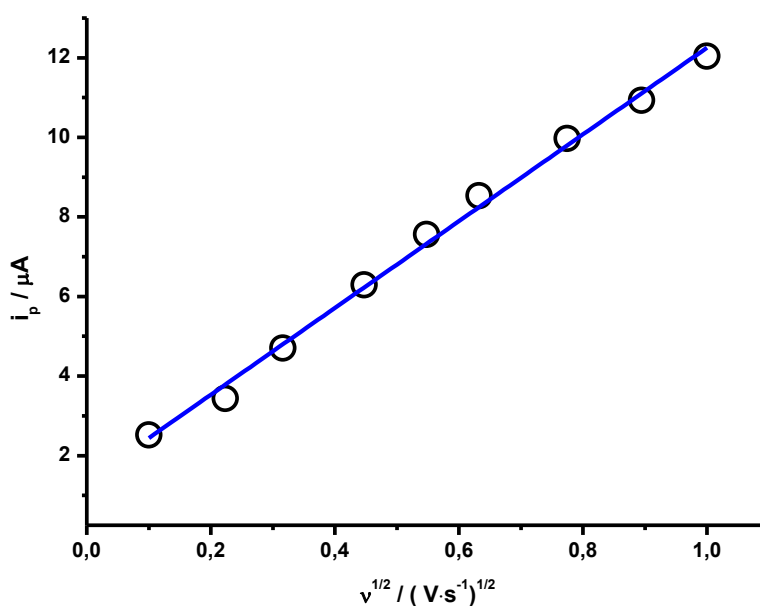


Figura 68 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativo ao processo a'/a'' do $Ni^{II}(\text{melofen})$.

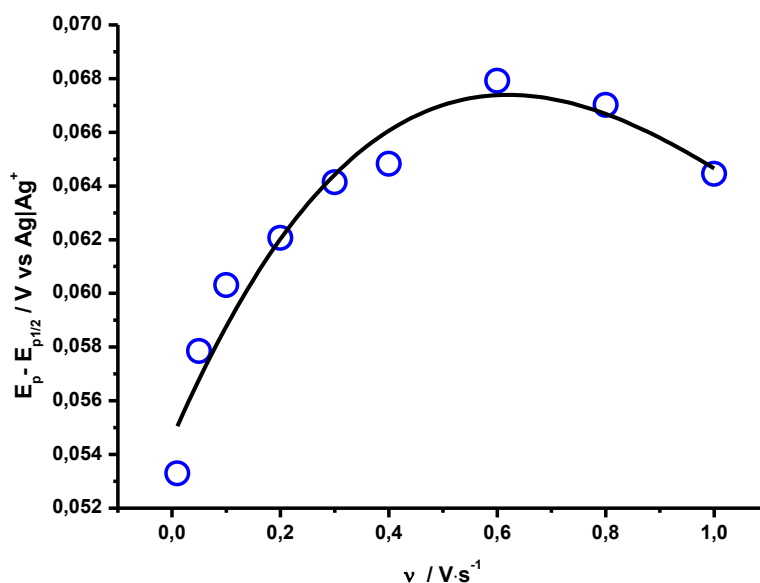


Figura 69 - Comportamento dependente entre o parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ e v relativo ao processo a'/a'' do Ni^{II} (melofen).

Já o processo b ocorre em $0.682 \pm 0.003 \text{ V vs Ag|Ag}^+$ e assim como no processo anterior, também é governado por difusão (Equação: $i_p = 1,073 (\pm 0,053)10^{-5}v^{1/2} + 1,650 (\pm 0,269)10^{-7}$, $R^2=0,980$, Figura 70). A ausência do pico reverso juntamente com a independência entre a velocidade e a diferença $E_p - E_{p2}$ (Figura 71) foram às ferramentas que ajudaram a caracterizar esse processo como irreversível. Além disso, mediante o uso da diferença $E_p - E_{p1/2}$ ($30.51 \pm 2.34\text{V}$) foi possível encontrar o produto αn como sendo 1.56. A largura de pico a meia altura encontrada por voltametria de pulso diferencial foi de $60.0 \pm 1.7\text{V}$ e equivale a 1.5 elétrons. Como o número de elétrons deve assumir um valor inteiro e o coeficiente de transferência eletrônica deve ser no máximo igual à unidade, o número de elétrons e o coeficiente de transferência eletrônica assumido para esse processo foram $n=2$ e $\alpha = 0.8$.

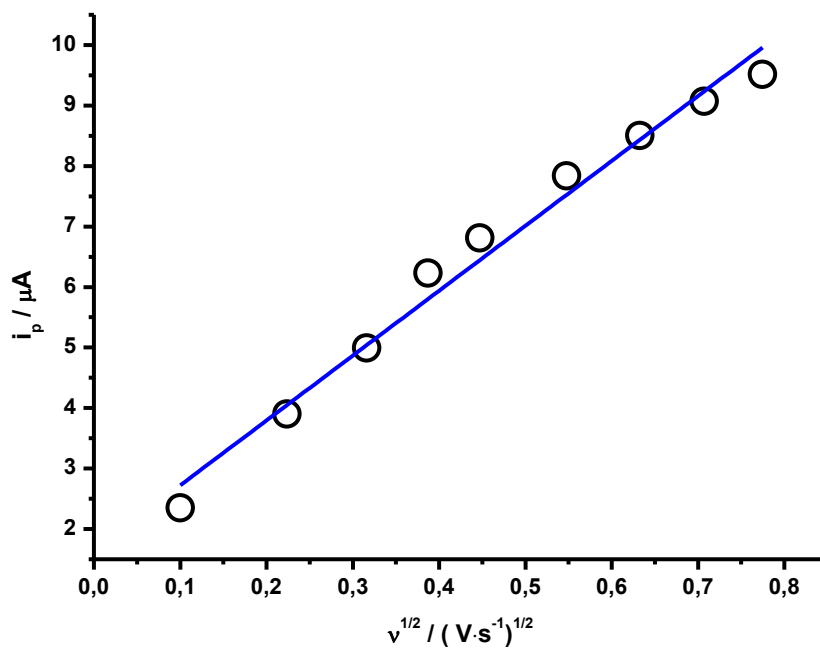


Figura 70 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativo ao processo b do Ni^{II} (melofen).

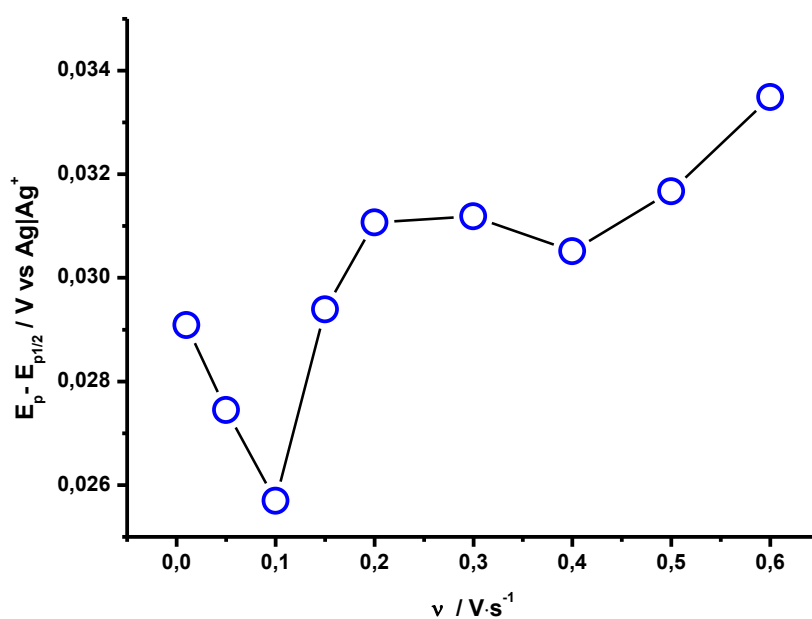


Figura 71 - Comportamento independente entre o parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ e v relativo ao processo b do Ni^{II} (melofen).

Para o processo c ($0.794 \pm 0.004\text{V}$ vs $\text{Ag}|\text{Ag}^+$) foi encontrado uma dependência linear entre a raiz quadrada da velocidade de varredura e a corrente de pico (Equação: $i_p = 1,018 (\pm 0,040)10^{-5}v^{1/2} + 1,627 (\pm 0,203)10^{-6}$, $R^2=0,987$, Figura 72), evidenciando ser um processo também controlado por difusão. A dependência entre a diferença $E_p - E_{p1/2}$ com a velocidade indicou a presença de um processo quase reversível (Figura 73). Uma inspeção mais rigorosa desse processo realmente revela uma natureza quase reversível (Figura 74). Um ajuste linear entre o logaritmo da velocidade (logaritmo de base cem) e o parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ (Equação: $E_p - E_{p1/2} = 0,017 (\pm 0,001)\log v + 0,041 (\pm 0,001)$, $R^2=0,992$, Figura 75) foi realizado. A partir disso foi estimado o valor de $E_p - E_{p1/2}$ na velocidade de 1 V s^{-1} (não obtida experimentalmente) que posteriormente foi aplicado, juntamente com o valor de $E_p - E_{p1/2}$ obtido experimentalmente na velocidade de $0,01 \text{ V s}^{-1}$, na relação que envolve um aumento na velocidade com o aumento do parâmetro $E_p - E_{p1/2}$. Na velocidade de $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, o parâmetro $E_p - E_{p2}$ assumiu o valor de 22.4 mV , ou seja, o número de elétrons encontrado mediante a relação $56.5/n$ foi de 2.5 . Já o valor estimado para esse parâmetro numa velocidade de $1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ (uma velocidade aproximadamente $108x$ maior) foi de 40.6 mV . Quando o mesmo é aplicado a relação $(47.7/an)$ fornece um an de 1.17 . Em adição, a largura de pico a meia altura encontrado por voltametria de pulso diferencial foi de $48.1 \pm 3.8 \text{ mV}$ indicando o envolvimento de dois elétrons no processo. Com a confirmação do número de elétrons envolvido no processo foi possível estimar o valor de alfa como sendo 0.6 . Todos os processos presentes nos complexos demonstraram imparcialidade frente adição de ácido ou base, com exceção do processo d do Ni^{II} (melofen) que apresentou um comportamento semelhante ao processo D dos melofens. O voltamograma de pulso diferencial da Figura 76 apresenta o perfil de cada pico relativo ao Ni^{II} (melofen).

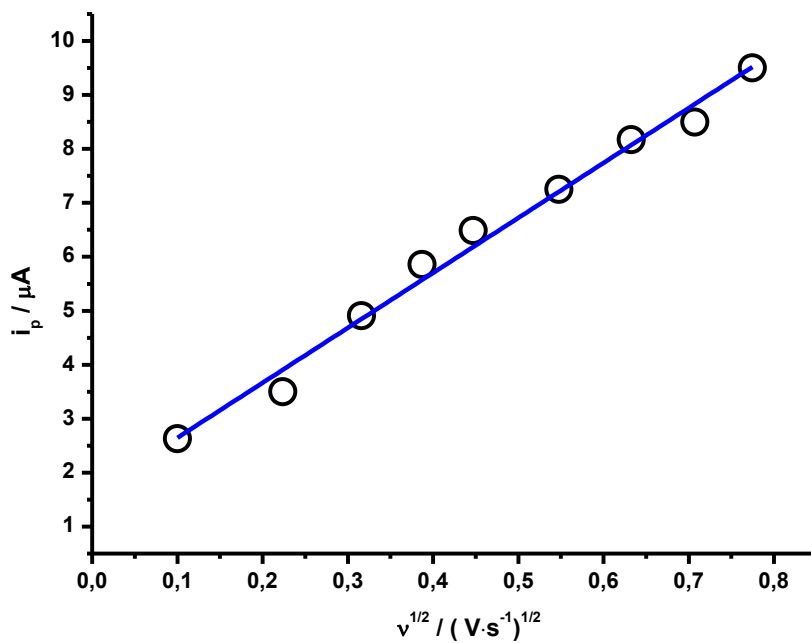


Figura 72 - Relação entre i_p vs. $v^{1/2}$ relativo ao processo c do Ni^{II} (melofen).

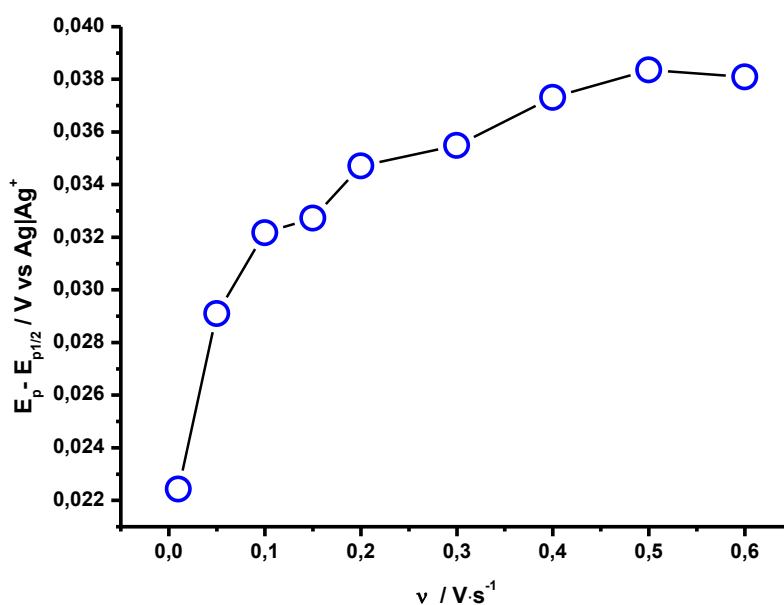


Figura 73 - Comportamento dependente entre o parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ e v relativo ao processo c do Ni^{II} (melofen).

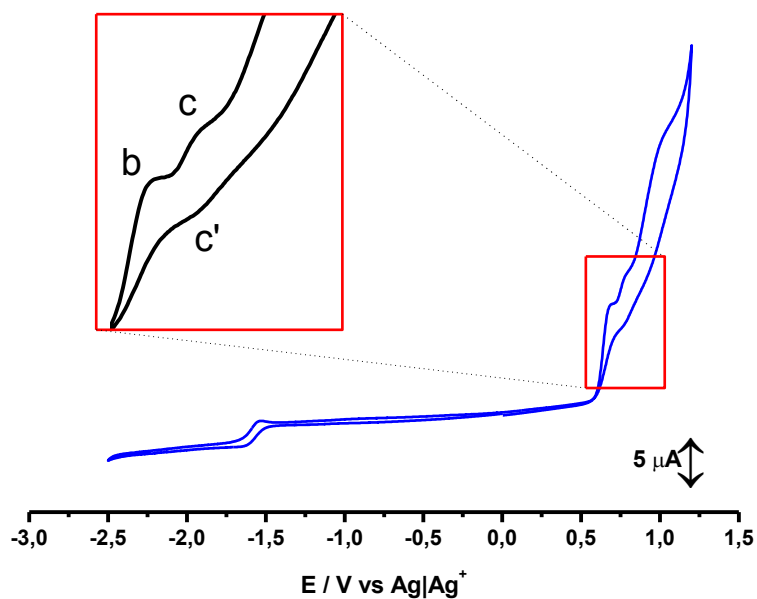


Figura 74 - Voltamograma cíclico do Ni^{II} (melofen) com ênfase no processo quase-reversível c.

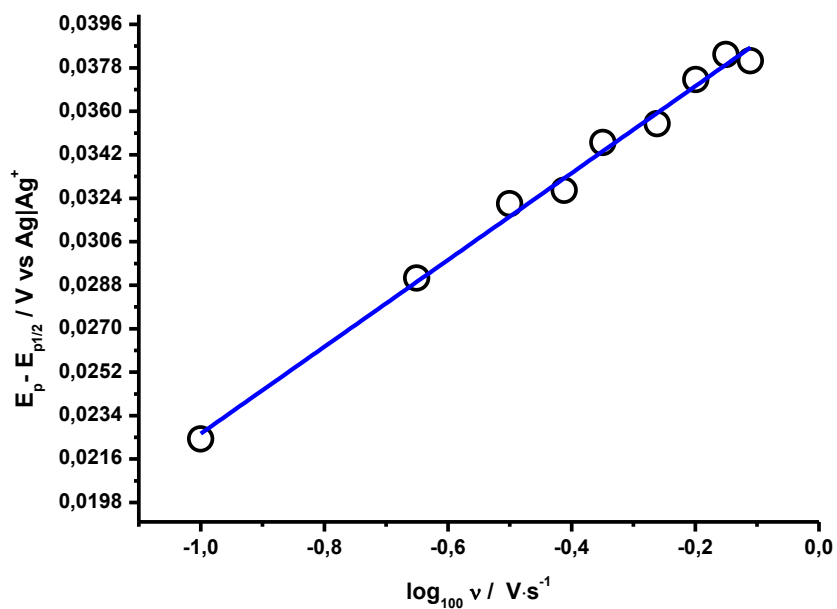


Figura 75 - Ajuste linear entre o parâmetro $E_p - E_{p1/2}$ e o logaritmo (base 100) de ν relativo ao processo quase-reversível c.

A caracterização do pico d por voltametria cíclica foi dificultada, visto que a intensidade deste pico foi muito baixa e dependente da velocidade. Além disso, a coincidência entre o potenciais desse pico (1.060 ± 0.005 V vs Ag|Ag⁺) e do pico D do H₂melofen (1.035 ± 0.011 V vs Ag|Ag⁺), além da coincidência do comportamento frente adição de ácido e base (exibido na voltametria de pulso diferencial), pode sugerir que o presente complexo não esteja totalmente puro. Por outro lado, também é possível que esse pico, juntamente com os demais que ocorrem no Ni^{II}(melofen), sejam provenientes de processos redox centrados no ligante, semelhantes aos que ocorrem no Ni^{II}(salofen). Esse último complexo apresenta três reduções reversíveis, duas envolvendo um elétron e uma envolvendo dois elétrons, e uma redução irreversível envolvendo dois elétrons, totalizado seis elétrons (DAHM; PETERS; ISSUE, 1992). Além disso, entre os processos reversíveis envolvendo um elétron ocorre um processo de dimerização do Ni^{II}(salofen) para formar o Ni^{II}(salofen)₂²⁻. Esse comportamento apresentado pelo Ni^{II}(salofen) é semelhante ao apresentado pelo Ni^{II}(melofen), quanto ao número de processos e ao número de elétrons envolvidos. Com os presentes resultados fica difícil discutir a respeito dos acontecimentos envolvidos em cada processo, sendo necessária uma investigação mais rigorosa.

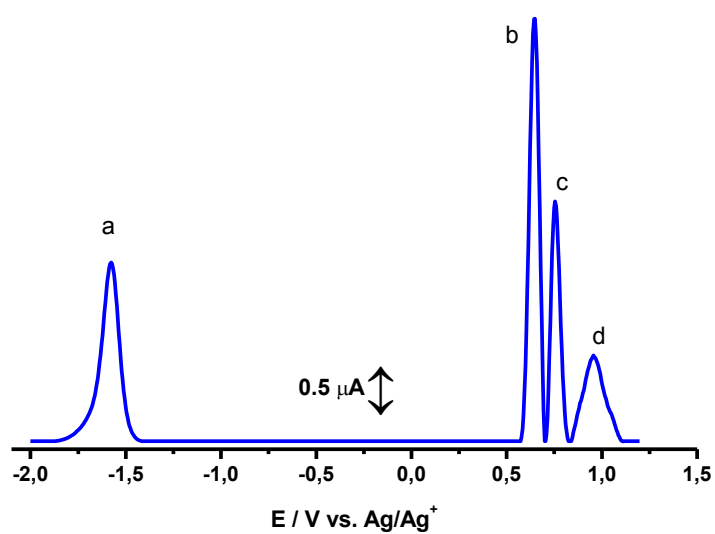


Figura 76 - Voltamograma de pulso diferencial referente aos processos do Ni^{II} (melofen).

5 CONCLUSÕES

- Todos os compostos e complexos estudados mostraram-se eletroativos frente ao eletrodo de carbono vítreo, contudo a atribuição dos sítios envolvidos em cada processo não foi conseguida para os melofens e seu complexo de níquel.
- Infelizmente não foi possível obter o coeficiente de difusão de todos os compostos, porém todos os coeficientes de transferência eletrônica foram estimado, com exceção do pico 'D' do Ni^{II} (melofen).
- Propostas do mecanismo envolvido nas reduções dos melens foram realizadas, e uma possível etapa de dimerização pode estar envolvida. Nenhum mecanismo foi proposto para os melofens e seu complexo de níquel
- O pico quase-reversível apresentado pelo Mn^{II} ($\text{Cy}_2\text{melofen}$) foi atribuído a um processo centrado no metal ($\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$).
- O resumo dos processos pode ser encontrado na Tabela 3

Tabela 3 - Resumo dos principais parâmetros encontrados no presente estudo.

0.1 V·s⁻¹ e 0.001mol·L⁻¹	vs Ag Ag⁺	vs fc fc⁺	N	α	Natureza
H₂melen	-2.44	-2.459	1		Irreversível
H₂Cy₂melen	-2.452	-2.47	1		Irreversível
H₂melofen	-	-			
Pico A	-2.346	-2.365	1		Irreversível
Pico B	-1.995	-2.014	-		Irreversível
Pico C	-2.258	-2.277	-		Irreversível
Pico D	1.035	1.016	1		Irreversível
H₂Cy₂melofen	-	-			
Pico A	-2.347	-2.366	1		Irreversível
Pico B	-2.015	-2.034	-		Irreversível
Pico C	-2.266	-2.285	-		Irreversível
Pico D	1.005	0.986	1		Irreversível

Mn^{II}(Cy₂melofen)	0.178	0.159	1	Quase-Reversível
Ni^{II}(melofen)	-	-	-	
Pico a'/a''	-1.497	-1.516	1	Quase-Reversível
Pico b	0.682	0.663	2	Irreversível
Pico c	0.794	0.775	2	Quase-Reversível
Pico d	1.06	1.041	1	Não identificado

Para obter confirmações a respeito do número de elétrons trocados em cada processo, além da obtenção de todos os produtos gerados, pretende-se realizar a eletrólise de cada composto. Apesar de ser uma tarefa dispendiosa é uma das poucas alternativas disponíveis para obter tais informações. Após realizar a eletrólise, pretende-se isolar e caracterizar alguns dos produtos e consequentemente obter informações que possam conduzir ao mecanismo envolvido em cada processo. Outro aspecto que merece atenção é a quantidade de processos presentes no complexo de níquel, visto que a diferença entre o mesmo e o do manganês é basicamente o metal, pois, aparentemente os comportamentos dos dois melofens são semelhantes entre si.

Com o fechamento de todos os mecanismos envolvidos nos processos dos complexos, é de extrema pretensão avaliar suas capacidades catalíticas e seletivas mediante construção eletrodos voltamétricos e potenciométricos.

REFERÊNCIAS

ANDRIEUX, C. P.; SAVEAN, J. M. Dimerization, disproportionation and e.c.e. mechanisms in the reduction imines in acetonitrile and dimethylformamide. *J. Electroanal. Chem.*, v.33, p.453-461, 1971.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2^a ed. New York: John Wiley & Sons, INC, 2001.

BJELICA, L. J.; JOVANOVIĆ, L. S. Activation of glass carbon electrode in aqueous and non-aqueous media. *Electrochimica Acta.*, v.37, p.371-372, 1992.

BONTEMPELLI, G.; TONIOLO, R. Electrochemical: linear sweep and cyclic voltammetry – *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources.*, v.3, p.643-654, 2009.

COSTAMAGNA, J.; VARGAS, J.; LATORRE, R.; ALVARADO, A.; MENA, G. Coordination compounds of copper, nickel and iron with Schiff bases derived from hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes. *Coordination Chemistry Reviews*, v.119, p.67-88, 1992.

DAHM, C. E.; PETERS, D. G. Catalytic reduction of iodoethane and 2-iodopropane at carbon electrodes coated with anodically polymerized films of nickel(ii) salen. *Anal. Chem.*, v.66, p.3117-3123, 1994.

DIETZ, R.; PEOVER, M. E. Stereochemical effects in the electrochemistry of some hindered stilbenes in dimethylformamide. *Discuss. Faraday Soc.*, v.45, p.154-166, 1968.

ESTEVEES, M.A.; GIGANTE, B.; SANTOS, C.; GUERREIRO, A. M.; BALEIZÃO, C. New Heterogeneous catalysts for the synthesis of chiral amino acids: Functionalization of organic resins with chiral salen complexes. *Catalysis Today.*, v.218–219, p.65–69, 2013.

GALLONI, P.; COLETTI, A.; FLORIS, BARBARA.; CONTE, V. Electrochemical properties of VO salen complexes. *Inorganic Chimica Acta.*, in press, 2014.

GRAF, G. I.; HASTREITER, D.; SILVA, L. E.; REBELO, R. A.; MONTALBAN, A. G.; MCKILLOP, A. The synthesis of aromatic diazatriacycles from phenylenediamine-bis(methylene Meldrum's acid) derivatives. *Tetrahedron.* v. 58, p. 9095-9100, 2002.

GRIMSHAW, J. *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry*. Belfast, Elsevier. , p. 333, ISBN 978-0-444-72007-8, 2000.

GRITZNER, G.; KÛTA, J. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents. *Pure Appl. Chem.* v. 56, p. 461-466, 1984.

GUPTA, K. C.; SUTAR, A. K. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v.252, p.1420–1450, 2008.

HEINZE, J. Cyclic Voltammetry: electrochemical spectroscopy. *Angewa Chemi*, v.23, p.831-847, 1984.

HU, I. F; KARWEIK, D. H.; KUWANA, T. Activation and deactivation of glass carbon electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, v.188, p.55-72, 1985.

ISSE, A. A.; GENNARO, A.; VIANELLO, E. A study of the electrochemical reduction mechanism of ni(salophen) in dmf. *Electrochimica Acta.*, v.37, p.113-118, 1992.

ISSE, A. A.; CENNARO, A.; VIANELLO, E. Electrochemical reduction of Schiff base ligands H₂salen and H₂salophen. *Electrochimica. Acta.*, v.42, p.2065-2071, 1997.

JUILLARD, J. Dimethylformamide: purification, tests for purity and physical properties. *Pure & Appl. Chem.*, v.49, p.885-892, 1977.

Lovric, M.; JADRESKO, D. Theory of square-wave voltammetry of quasireversible electrode reactions using an inverse scan direction. *Electrochimica Acta.*, v.55 p.948–951, 2010.

MIRCESKI, V.; GULABOSKI, R.; LOVRIC, M.; BOGESKI, I.; KAPPL, R.; HOTH, M. Square-wave voltammetry: A review on the recent progress. *Electroanalysis.*, v.25, p.2411-2422, 2013.

MIYASAKA, H.; SAITOH, A.; ABE, S. Magnetic assemblies based on Mn(III) salen analogues. *Coordination Chemistry Reviews.*, v.251, p.2622–2664, 2007.

MONTALBAN, A. G.; ALONSO, J.; WHITE, A. J. P.; WILLIAMS, D. J. 'Melen complexes': a new family of Schiff base metal chelates derived from di-Meldrum's acid derivatives. *Tetrahedron Lett.*, v. 51, p. 5543-5545, 2010.

MOSS, G. P.; SMITH, P. A. S.; TAVERNIER. D. Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure. *Pure & App. Chem.*, V. 67, N. 819, p.1307-1375, 1995.

MOTA, V. Z.; CARVALHO, G. S. G.; CORBI, P. P.; BERGAMINI, F. R. G.; FORMIGA, A. L. B.; DINIZ, R.; FREITAS, M. C. R.; SILVA, A. D.; CUIN, A. Crystal structure and theoretical studies of the keto-enol isomerism of N,N'-bis(salicylidene)-o-phenylenediamine (salophen). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*, v.99, p.110–115, 2012.

POMBEIRO, A. J. L.; McCLEVERTY, J. A. Molecular electrochemistry of inorganic, bioinorganic and organometallic compounds. Amsterdam: Kluwer Academic Publishers, p.311, 1993.

Ribeiro, W. F. Determinação voltamétrica de ricina em mamona usando carbono vítreo e diamante dopado com boro. 2012. 112 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal da Paraíba, Pb.

SAMPAIO, R. S. Síntese de derivados do ácido de Meldrum análogos aos salens/salofens e dos seus complexos de Mn para uso em catálise biomimética. 2013. 91 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba, PB.

SAWYER, D. T.; SOBKOWIAK, A.; ROBERTS Jr., J. L. *Electrochemistry for chemists*, 2^a ed. p. 333. New York: John Wiley, 1995.

SILVA, C. M.; SILVA, D. L.; MODOLO, L. V.; ALVES, R. B.; RESENDE, M. A.; MARTINS, C. V. B.; FATIMA, A. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research.*, v.2, p.1–8, 2011.

Smith, T. J.; Stevenson, K. J. *Handbook of electrochemistry - Reference Electrodes*, p.93, 2007, ISBN 978-0-444-51958-0.

SOUZA, D. de; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. Química Nova., v.26, p.81-89, 2003.

SPEISER, B. Linear sweep and cyclic voltammetry - Encyclopedia of electrochemistry, 2007, v.3, ISBN 978-3-527-30395-3.

TSIERKEZOS, N. G. Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K. J Solution Chem., v. 36, p. 289-302, 2007.

VENKATARAMANAN, N. S.; KUPPURAJ, GOPI.; RAJAGOPAL, S. Metal-salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds—synthetic and mechanistic aspects. Coordination Chemistry Reviews., V.249, p.1249–1268, 2005.

WANG, J. Analytical Eletrochemistry. 2^a ed. New York: John Wiley, 2000.