

117

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DE COMPLEXOS PEROXOVANADATOS.** *Simone C. Godoy, Emilse M.A. Martini, Annelise E. Gerbase* (Dep. de Química Inorgânica, Instituto de Química, UFRGS).

Compostos de vanádio são utilizados como precursores catalíticos em reações de oxidação de olefinas e álcoois alílicos. As etapas intermediárias de reação sempre envolvem a formação de complexos oxomono ou oxidiperoxo de vanádio(V). Em nosso laboratório vem-se desenvolvendo trabalhos de síntese de complexos de vanádio(IV) e oxoperoxovanadatos(V) com o objetivo de testá-los na oxidação de compostos insaturados. Assim, tornou-se importante verificar a atividade eletroquímica destes sistemas, visando estabelecer correlações entre os resultados eletroquímicos, a natureza do ligante e a atividade catalítica de cada complexo em reações de oxidação. As sínteses foram realizadas todas ao ar partindo-se de  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  para o complexo  $\text{VO}(\text{ma})_2$  (ma=maltolato) e de  $\text{V}_2\text{O}_5$  para os complexos  $\text{K}_2\text{VO}(\text{O}_2)(\text{nta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (nta=nitrilotriacetato),  $\text{KVO}(\text{O}_2)(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (dipic=dipicolinato) e  $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (pic = picolinato). Os compostos foram caracterizados por IV, RMN de  $^1\text{H}$  e CHN. Nos espectros de IV foi possível observar além das bandas características do ligante as bandas relativas aos estiramentos  $\text{V}=\text{O}$ ,  $\text{V}-\text{O}$ ,  $\text{VO}_2$ . Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foi observada a modificação dos sinais do ligante. Os compostos foram analisados por voltametria cíclica utilizando-se eletrodo de carbono vítreo, como eletrodo de trabalho, contra eletrodo de platina, e SCE como referência. Todas as análises realizaram-se em temperatura ambiente, em atmosfera de  $\text{N}_2$  e em solução de complexo  $10^{-3}$  mol/L. Para os quatro complexos testados foram utilizados dois eletrólitos suportes,  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBF}_4$  e  $\text{KClO}_4$ . Apenas o composto  $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  apresentou atividade eletroquímica, mostrando um pico de redução irreversível em  $-1,34\text{V}$  (SCE), associado ao vanádio(V). Concluímos que a atividade eletroquímica dos diferentes complexos depende da natureza dos ligantes unidos ao centro metálico, podendo estes estabilizá-lo (FAPERGS, CNPq).