

Estudo espectroscópico da interação da polianilina com Cu(II) e Fe(III) em solução de NMP na presença e ausência de oxigênio.

Daniela C. Ferreira¹ (IC), Celly M. S. Izumi¹ (PQ), Ana M. C. Ferreira (PQ), Marcia L. A. Temperini^{1*} (PQ). *mlatempa@iq.usp.br

¹Instituto de Química – Universidade de São Paulo/ Departamento de Química Fundamental, Av. Prof.^o Lineu Prestes, 748, Butantã, São Paulo/ SP, CEP 05508-900, CP 26.077 – 05513-970.

Palavras Chave: Raman ressonante, polianilina, metais de transição.

Introdução

Estudos anteriores da interação entre a base de esmeraldina (EB) e os íons Cu(II) e Fe(III) em suspensão¹ (H₃C-CN) e em solução² (N-metil-pirrolidona - NMP) indicam que a formação do sal de esmeraldina (ES) (dopagem da EB) ou da base de pernigranilina (PB) (oxidação de EB) é dependente da natureza do íon, de suas concentrações e da razão de concentração de EB e do íon.

Nesta comunicação são apresentados os resultados sobre o papel do oxigênio na interação EB-íon metálico para as soluções de EB (4,2 mM) com os íons metálicos (0,8 mM) em NMP.

Resultados e Discussão

Os espectros Raman ressonante das soluções de EB/íons metálicos foram obtidos em duas radiações excitantes com o objetivo de intensificar as bandas das formas EB e PB (632,8 nm) e as da forma ES (1064 nm).

Para a radiação excitante 632,8 nm, comparando-se os espectros das soluções de EB, EB/Fe(III) na presença de O₂ e EB/Fe(III) na ausência de O₂, vê-se que na ausência de O₂ os espectros da EB e da EB/Fe(III) são iguais indicando a não formação de PB que é formada na presença de O₂, pois o espectro da EB/Fe(III) com O₂ apresenta as bandas em 1495 e 1587 cm⁻¹ devido a PB.

Para a radiação excitante 1064 nm, o espectro da solução EB/Fe(III) sem O₂ apresenta as bandas em 1377, 1508 e 1602 cm⁻¹ que são características da forma ES, indicando a dopagem de EB pelo Fe(III) na ausência de O₂. O espectro da solução EB/Fe(III) na presença de O₂ só apresenta as bandas do solvente, indicando que ES não é formada quando O₂ está presente. Estes resultados indicam que o O₂ influencia o processo de interação da EB/Fe(III).

Para o sistema EB/Cu(II), comparando-se os espectros Raman (632,8 nm) das soluções de EB, EB/Cu(II) na ausência de O₂ e EB/Cu(II) na presença de O₂, verifica-se que ambos os espectros apresentam bandas por volta de 1490 e 1595 cm⁻¹. Estes resultados indicam que para ambas condições experimentais o Cu(II) oxida EB a PB. Este resultado é diferente do obtido para Fe(III) e indica que Cu(II) é

mais oxidante que Fe(III) nestas condições experimentais.

Para a radiação excitante 1064 nm, o espectro da solução EB/Cu(II) sem O₂ apresenta as bandas características da ES (1377, 1508 e 1602 cm⁻¹) indicando a dopagem de EB e na presença de O₂ apenas são observadas as bandas do solvente, indicando que na presença de O₂ a forma ES não é formada. Este comportamento é semelhante ao observado para as soluções de EB/Fe(III).

Resultados de UV-VIS-NIR e EPR confirmam os resultados de Raman ressonante.

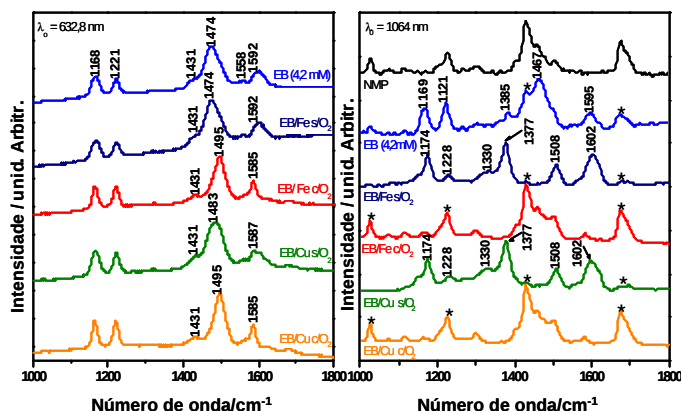


Figura 1. Espectros RR das soluções de EB (4,2mM) e da EB (4,2 mM) com metais de transição (0,8 mM) em NMP na presença e ausência de oxigênio. (*bandas do solvente).

Conclusões

Os resultados mostram que o oxigênio tem um papel importante na interação de EB com os íons metálicos, uma vez que produtos diferentes podem ser obtidos na presença ou ausência de oxigênio e um mecanismo para esta interação está sendo elaborado.

Agradecimentos

As autoras agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e à FAPESP pelo apoio financeiro e bolsas (DCF e CMSI).

¹ Izumi CMS, Constantino VRL, Ferreira AMDC, Temperini MLA. *Synth. Met.* **2006**, 56 (9-10), 654.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

² Izumi CMS, Ferreira AMDC, Constantino VRL, Temperini MLA.
Macromolecules **2007**, 40 (9), 3204.