

# Estudos sobre o efeito do solvente na interação entre a polianilina e os íons Fe(III) e Cu(II).

Daniel C. Rodrigues (IC), Celly M. S. Izumi (PQ), Marcia L. A. Temperini (PQ)\*.

Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química, Universidade de São Paulo. \*mlatemp@iq.usp.br  
Palavras Chave: Raman ressonante, polianilina, Fe(III), Cu(II).

## Introdução

Estudos anteriores [1] da interação da EB (base de esmeraldina - forma semi-oxidada da polianilina) com íons Fe(III) e Cu(II) em *N*-metilpirrolidona (NMP) mostraram que a formação de ES (sal de esmeraldina – forma dopada da polianilina) e PB (base de pernigranilina – forma oxidada da polianilina) dependia das concentrações, das espécies e das razões de concentração EB/M<sup>n+</sup>.

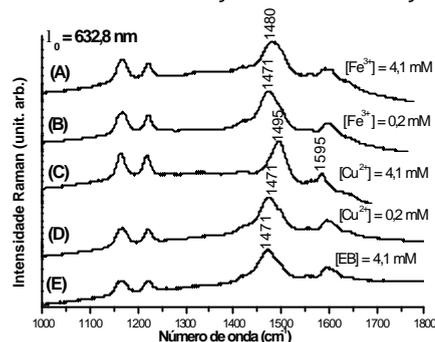
Nesta comunicação são apresentados resultados da interação da EB com os íons Fe(III) e Cu(II) em *N,N*-dimetil-acetamida (DMA). As concentrações e razões EB/M<sup>n+</sup> foram mantidas iguais às da ref. 1 com o objetivo de, através da comparação de ambos os resultados, obter o papel do solvente nesta interação.

## Resultados e Discussão

A partir de duas soluções de EB de concentrações 4,1 mM e 2,1 mM, preparou-se soluções com diferentes razões de EB/M<sup>n+</sup>: 1:1, 2:1, 4:1 e 20:1. Os espectros UV-Vis-NIR das soluções EB/Fe<sup>3+</sup> mostram que o aumento da concentração de Fe<sup>3+</sup> leva a um gradativo aumento de uma banda centrada em ~ 870 nm que é atribuída à segmentos semiquinônicos da ES, esse resultado é confirmado pelos espectros Raman ressonante ( $\lambda_0 = 1064$  nm), que apresentam a banda em  $1378\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao  $\text{C-N}^+$  [1]. Para a radiação excitante em 632,8 nm, com o aumento da concentração de Fe<sup>3+</sup>, observa-se o deslocamento gradativo da banda em  $1471\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=N}$ ) para  $1480\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 1A e 1B), esse comportamento é típico da formação de PB [1]. Os resultados UV-Vis-NIR e Raman ressonante indicam que dopagem e oxidação ocorrem simultaneamente, embora a dopagem ocorra em maior extensão.

Para os sistemas EB/Cu<sup>2+</sup>, os espectros UV-Vis-NIR mostram que há maior formação ES nas soluções de razão 4:1. O aumento da concentração de Cu<sup>2+</sup> leva à diminuição da banda referente à ES e ao deslocamento da banda de EB em 620 nm para 530 nm, típica da PB [1]. Esses resultados são confirmados por espectros Raman ressonante em 632,8 nm, onde observa-se o deslocamento da banda em  $1471\text{ cm}^{-1}$  para  $1495\text{ cm}^{-1}$  e o estreitamento da banda em  $1585\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=C}$ ) (Fig. 1C e 1D) [1]. Os espectros Raman ressonante ( $\lambda_0 = 1064$  nm) mostram a presença de ES em soluções com baixa

concentração de Cu<sup>2+</sup>, o que, juntamente com os dados de UV-Vis-NIR e Raman ressonante ( $\lambda_0 = 632,8$  nm), permitem concluir que a formação de ES é favorecida em baixas concentrações de Cu<sup>2+</sup> e que o aumento desta concentração leva à oxidação da EB à PB.



**Figura 1.** Espectros Raman ressonante para concentrações constantes de EB (A) EB/Fe<sup>3+</sup> 1:1, (B) EB/Fe<sup>3+</sup> 20:1, (C) EB/Cu<sup>2+</sup> 1:1, (D) EB/Cu<sup>2+</sup> 20:1 e (E) EB.

Através da voltametria cíclica destes íons em DMA obteve-se  $E_{1/2}^{\text{Cu(II)}} \sim +0,25$  mV e  $E_{1/2}^{\text{Fe(III)}} \sim -0,04$  mV, demonstrando o maior caráter oxidante do íon Cu<sup>2+</sup> e concordando com os resultados obtidos espectroscopicamente. Com isso vemos que para determinado solvente, os produtos da interação da EB com íons de metais de transição dependem da natureza do íon, das concentrações das espécies e das razões EB/M<sup>n+</sup>.

Resultados contrários foram obtidos no solvente NMP, isto é, o íon Fe<sup>3+</sup> provoca uma maior oxidação da EB, enquanto que o íon Cu<sup>2+</sup> uma maior dopagem. Esse comportamento contrário não pode ser explicado pelos valores de  $E_{1/2}$  destes íons em NMP, uma vez que são próximos aos valores em DMA (em NMP,  $E_{1/2}^{\text{Cu(II)}} \sim +0,22$  e  $E_{1/2}^{\text{Fe(III)}} \sim -0,03$  mV). Uma possível explicação seria a diferença nas constantes de estabilidade dos complexos íon-solvente, a ser investigado futuramente.

## Conclusões

O solvente cumpre um papel central na interação da polianilina com íons de metais de transição, cuja natureza do produto depende das forças relativas das interações íon-solvente, íon-polímero e polímero-solvente.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq.

---

[1] Izumi C.M.S.; Ferreira A.M.D.C.; Constantino V.R.L. e Temperini M.L.A. *Macromolecules* **2007**, 40(9), 3204.