

Síntese de Azul da Prússia a partir de metalopolímero de pentacianoferrato e poli(4-vinilpiridina)

Sergio Augusto Venturinelli Jannuzzi^{1*} (PG), Bianca Martins¹ (IC), Maria Isabel Felisberti² (PQ), André L. B. Formiga¹ (PQ).

¹Laboratório de Química de Coordenação e ²Grupo de Pesquisa em Polímeros do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Cidade Universitária Zeferino Vaz, CP 6154, Barão Geraldo, Campinas-SP.
*serjannuzzi@iqm.unicamp.br.

Palavras Chave: Azul da Prússia, pentacianoferrato, metalopolímero, poli(4-vinilpiridina).

Introdução

O primeiro composto de coordenação que se tem notícia é um composto de valência mista, de fórmula $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6] \cdot xH_2O$, conhecido como Azul da Prússia (PB). PB e seus análogos têm recebido crescente atenção na área de magnetos moleculares, sensores eletroquímicos, estoque de hidrogênio, óptica e catálise devido a suas propriedades químicas.¹

Atualmente, um grande esforço tem sido destinado ao entendimento do mecanismo de crescimento de cristais de PB. Uma vez que as propriedades estão intimamente ligadas à morfologia, tal conhecimento é fundamental para a produção de materiais com propriedades desejadas. Através do controle cinético da reação e/ou realização da reação em ambiente confinado, cubos, esferas, bastões e outras formas geométricas podem ser obtidos em escala nanométrica. Para tanto, utilizam-se principalmente reações em ambiente micelar ou envolvimento dos precursores com um polímero fracamente coordenante.¹

Em geral, utiliza-se hexacianoferrato(II) como principal bloco de construção desses cristais. O uso de pentacianoferrato, por outro lado, propicia a integração do análogo de PB com um outro sistema químico ou bioquímico através do sexto ponto de coordenação. Com isso, redes bidimensionais² e nanoesferas ocas³ podem ser sintetizadas através da associação do pentacianoferrato com moléculas hidrofóbicas. Neste sentido, o presente trabalho busca a síntese de partículas de PB a partir de pentacianoferrato quimicamente ligado ao polímero poli(4-vinilpiridina) (P4VP). Objetiva-se a combinação das propriedades do PB com as de um polímero e o estudo da estabilidade de partículas ancoradas nas cadeias poliméricas.

Resultados e Discussão

O metalopolímero de P4VP e pentacianoferrato foi obtido a partir da mistura de solução aquosa de $Na_3[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 4H_2O$ com solução etanólica de P4VP numa proporção molar de 5 unidades

monoméricas para 1 de $[Fe(CN)_5]^{3-}$ seguido de 2h de agitação em atmosfera inerte. O PB foi sintetizado misturando-se a solução de metalopolímero com solução aquosa de $FeCl_3$ em proporção equimolar entre $[Fe(CN)_5]^{3-}$ e Fe^{3+} usando-se agitação magnética e ultrassonicação. Ambos os procedimentos geraram suspensão esverdeada, sendo a obtida por ultrassonicação muito mais viscosa que a obtida por agitação magnética.

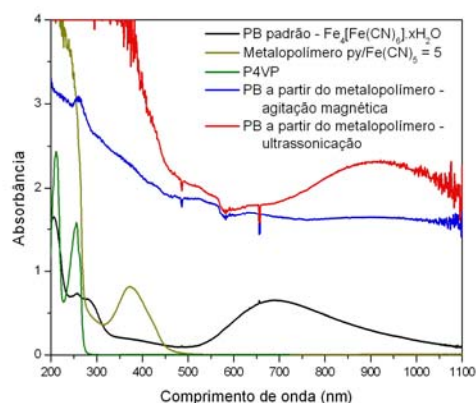


Figura 1. Espectros ultravioleta-visível do PB padrão, P4VP e PB produzido sob agitação magnética e sob ultrassonicação.

Conclusões

O PB produzido a partir do metalopolímero apresentou banda em 256 nm, atestando presença da P4VP. A amostra sintetizada sob ultrassonicação exibiu maior intensidade da banda de transferência de carga em 900 nm e com isso mostrou ser o método mais promissor para geração de Azul da Prússia quimicamente ligada a um polímero.

Agradecimentos

À FAPESP (proc. nº 2009/11903-6 e 2009/11903-6) e ao CNPq (proc. 479415/2009-9). SAVJ agradece a Ricardo B. Ferreira.

¹ Dujardin, E.; Mann, S. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1125.

² Culp, J. H.; Park, J.-H.; Stratakis, D.; Meisel, M. W.; Talham, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10083.

³ Liang, G.; Xu, J.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5378.