

Estudo da interação de Íons Complexos do tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-}$ com Matriz Polimérica de Quitosana.

Natanna A. de Aguiar* (IC), Thiago S. Francisco (PG), Afonso F. Gomes Neto (PG), Izaura C. N. Diógenes (PQ). natannaaguiar@gmail.com

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Cx. Postal 6021, CEP 60455-960, Fortaleza - CE.

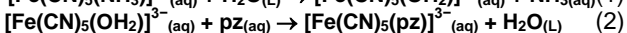
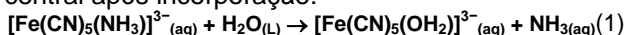
Palavras Chave: filmes finos, composto de coordenação, polímeros, quitosana.

Introdução

A interação de íons metálicos com quitosana (CS) é de difícil elucidação uma vez que se devem considerar interações físicas e/ou químicas. A fim de contribuir para o entendimento desta interação, particularmente quanto à coordenação ao grupo NH_2 da CS, serão apresentados, neste trabalho, os resultados obtidos para a incorporação de complexos do tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-}$, onde $\text{L} = \text{NH}_3$, pirazina (pz) e etilenodiamina (en) à CS com a formação de filmes do tipo $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-}$.

Resultados e Discussão

Os filmes $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ e $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{en})]^{3-}$ foram preparados a partir da mistura de CS, ácido acético e os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{en})]^{3-}$, respectivamente. As misturas foram mantidas sob agitação por 5 horas a temperatura ambiente. As soluções resultantes foram colocadas para secar a temperatura ambiente durante um período de 4 dias sobre superfícies de Teflon® e de grafite pirolítico. O filme $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pz})]^{3-}$ foi preparado após a incorporação do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ na matriz de CS. Neste caso, fez-se uso das reações de substituições (1) e (2) a fim de verificar a manutenção de um sítio de coordenação do átomo central após incorporação:



O voltamograma cíclico do eletrodo de grafite pirolítico recoberto com o filme $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ foi obtido em solução contendo apenas o eletrólito suporte (trifluoroacetato de sódio $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 6,8) e apresentou duas ondas com potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) em 189 mV. Comparativamente ao complexo em solução ($E_{1/2} = 132$ mV), a incorporação em CS resultou em uma estabilização do centro metálico no estado reduzido, $\text{Fe}(\text{II})$.

Os espectros de absorção nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) dos filmes $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ e $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{en})]^{3-}$ apresentaram-se semelhantes o que é consistente com o fato do grupo NH_2 ser o sítio de ligação do ligante en. Foram observadas nos espectros UV-Vis destes filmes bandas em 220 nm, atribuída a transição MLCT (*Metal-to-Ligand Charge Transfer*) $\pi\pi^*(\text{CN}^-) \leftarrow d\pi(\text{Fe}^{\text{II}})$, em 237 e 318 nm associadas à CS e em 400 nm atribuída a transições d-d. O

processo redox $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ do filme $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{en})]^{3-}$ foi observado com $E_{1/2}$ em 178 mV.

O filme $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$, após imersão em solução de pz, passou de amarelo para rosa (Figura 1) sendo consistente com a observação de uma banda no espectro UV-Vis do filme $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pz})]^{3-}$ em 525 nm atribuída a transição MLCT $\pi\pi^*(\text{pz}) \leftarrow d\pi(\text{Fe}^{\text{II}})$.



Figura 1. Fotografia do filme $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pz})]^{3-}$ sobre base de Teflon®.

Para o complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pz})]^{3-}$ em KBr, esta transição é observada em 490 nm indicando que, após incorporação, a interação π -back-bonding para o ligante pz é favorecida. A coordenação do ligante pz ao filme $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ foi acompanhada por voltametria cíclica em solução contendo pz. Observou-se, em função do tempo, a redução da corrente atribuída ao complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ e um aumento de corrente em 650 mV vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$. Os resultados de UV-Vis e eletroquímica obtidos para o filme $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pz})]^{3-}$ mostraram-se reprodutíveis quando da utilização de dois procedimentos de substituição do ligante pz: (i) por imersão do filme $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ em solução de pz e (ii) por vaporização do ligante pz sobre o filme $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$.

A observação do modo $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ em 2041cm^{-1} nos espectros vibracionais de todos os filmes de CS modificados com os complexos, indica a presença dos mesmos no polímero.

Conclusões

A observação de propriedades semelhantes entre os filmes $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ e $\text{CS}-[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{en})]^{3-}$ sugere uma interação física resultante da atração eletrostática entre a CS e os complexos. A evidência da coordenação do ligante pz reforça este resultado, uma vez que pressupõe a existência de um sítio lábil na esfera de coordenação do átomo central.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FUNCAP pelo apoio financeiro.