

Mecanismo de Formação de Filmes Finos sobre Eletrodo de Platina por Eletropolimerização do Monômero a Base de Schiff (NH₂)₂-salen

Cibely S. Martin (PG) e Marcos F. S. Teixeira (PQ)*

*funcao@fct.unesp.br

Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores – (GPES) - Departamento de Física, Química e Biologia (DFQB)
Universidade Estadual Paulista (UNESP) – CEP 19.060-900 – Presidente Prudente/SP.www.fct.unesp.br/grupos/gpes

Palavras Chave: eletropolimerização, filmes finos, base de Schiff

Introdução

O interesse da eletropolimerização para a obtenção de polímeros condutores π -conjugados está relacionado com as propriedades de transporte de carga, que atuam como mediadores de centros redox. Diferentes mecanismos da formação dos filmes poliméricos por eletropolimerização foram propostos na literatura¹, onde geralmente ocorrem pela interação dos cátions radicais. O acoplamento entre os cátions radicais podem ocorrer através dos acoplamentos (—C—C—), (—N—N—) ou (—C—N—). O presente trabalho descreve o mecanismo de eletropolimerização do ligante (NH₂)₂-salen em DMSO/10% (v/v) H₂SO₄.

Resultados e Discussão

O ligante *N,N'*-bis(5-aminosalicilidenoimina) foi obtido a partir da redução (Sn²⁺/HCl) do ligante *N,N'*-bis(5-nitrosalicilidenoimina). A etapa de eletropolimerização foi realizada por voltametria cíclica em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência e eletrodo de platina como eletrodo de trabalho (área = 0,071 cm²) e auxiliar. A eletropolimerização foi realizada em solução de dimetil-sulfóxido (DMSO) contendo 10% (v/v) de H₂SO₄ e 1,0 mmol L⁻¹ do monômero. Antes da etapa de eletropolimerização, a solução foi tratada com N₂ gasoso. Após a formação do filme polimérico, o comportamento eletroquímico do eletrodo modificado foi investigado em solução aquosa de KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 2,0) a 5 mV s⁻¹. Os pares redox I/II (*E*_{1/2} = -429 mV vs. ECS) observado para o filme polimérico em solução aquosa foram atribuídos ao par R¹-NH-C-R²/R¹-N=C-R². Em solução aquosa, foi observado uma linearidade dos valores de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, demonstrando um sistema controlado por difusão.

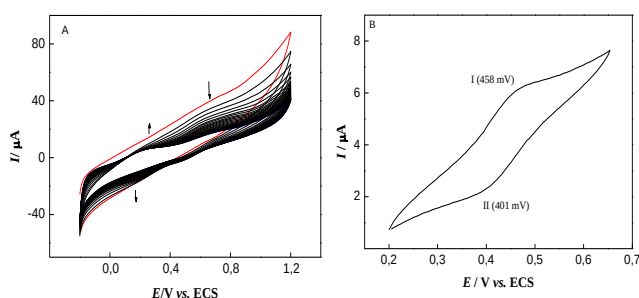


Fig. 1. Voltamograma cíclico obtido para A) a etapa de eletropolimerização em DMSO/10% H₂SO₄ 100 mV s⁻¹ e para o B) comportamento eletroquímico do filme polimérico em KCl 0,5 mol L⁻¹ a 5 mV s⁻¹.

Devido os perfis voltamétricos obtidos para a etapa de eletropolimerização e para o eletrodo modificado (Fig. 2), o mecanismo de eletropolimerização foi baseado na formação de ligação C—N.

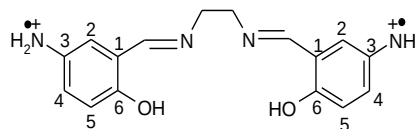


Fig. 2. Estrutura molecular do ligante (NH₂)₂-salen.

A primeira etapa do mecanismo envolve a formação do cátion radical, em potenciais próximo ao potencial de evolução de oxigênio, onde o radical formado pode sofrer deslocalização em diferentes posições do anel aromático (ver Figura 2). A segunda etapa do mecanismo envolve o ataque do cátion sobre o radical na posição mais favorável. Analisando as possíveis deslocalização da carga radical é possível observa que o ataque pode ocorrer nas posições *para* (C4) ou *orto* (C2 ou C6) do anel aromático referente ao grupo Schiff (—C=N—). Porém, analisando a densidade eletrônica dos grupos substituintes presentes no monômero, o ataque ao C2 e ao C6 pode ser negligenciado, pois na posição *orto*, o radical apresenta uma maior instabilidade devido ao efeito retirador de elétrons do grupo —C=N— e hidroxila. Dessa forma, o mecanismo de acoplamento —C—N— ocorre pelo ataque do amino cátion ao radical formado no C4. O acoplamento pode formar um polímero de cadeia fechada entre os monômeros (ligação fenazina), como também, há possibilidade do amino cátion atacar um monômero cátion não radical, formado um polímero de cadeia aberta entre os monômeros.

Conclusões

Devido aos perfis voltamétricos obtidos na etapa de eletropolimerização e em solução aquosa, o mecanismo da formação do filme polimérico de (NH₂)₂-salen pode ser atribuído ao acoplamento —C—N—. O filme obtido em DMSO/10% (v/v) H₂SO₄ apresentou concentração de espécie eletroativa equivalente a 2,35 × 10⁻⁸ mol cm⁻² e uma espessura de 70,2 nm. Assim, o filme formado pode ser classificado como filmes finos.

Agradecimentos

FAPESP nº 2010/12624-5

¹ Thiemann, C.; Brett, C.M.A. *Synt. Met.*, **2001**, 123, 1.² Thiemann, C.; Brett, C.M.A. *Synt. Met.*, **2001**, 125, 445.