

## Evidência de direcionamento das ligações cianeto em ponte em filmes de Azul da Prússia através de espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho com polarização modulada.

Karine P. Naidek (PG), Raquel Vichessi (PG), Flavio M. Matsumoto (PQ), Ivo A. Hummelgen (PQ), Marcio Vidotti (PQ), Herbert Winnischofer\* (PQ) – hwin@ufpr.br

Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, 81531-980, Curitiba, Paraná, Brasil

Palavras Chave: Filmes, Azul da Prússia, Espectroscopia, IRRAS.

### Introdução

O Azul da Prússia (PB) é o primeiro composto de coordenação sintético, preparado no início de séc. XVIII. Após o relato da obtenção de filmes por métodos eletroquímicos, nos anos de 1980, o PB passou a ser um dos materiais mais estudados por eletroquímicos e eletroanalíticos. O monocristal de PB possui fórmula  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 14-16$ )<sup>1</sup> cuja célula possui arranjo cúbico. Os filmes de PB possuem composição não estequiométrica, sensível ao método de deposição, porém a estrutura de rede cúbica é assumida e utilizada na interpretação de propriedades eletroquímicas, tais como, o efeito do raio hidrodinâmico dos cátions do eletrólito suporte na resposta voltamétrica. O presente trabalho descreve a preparação de filmes de PB sobre substratos de Au e FTO, por três métodos e a caracterização eletroquímica e espectrocópica dos filmes, utilizando a técnica de PM-FTIRAS. O objetivo foi caracterizar a ligação cianeto na formação da ponte  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ .

### Resultados e Discussão

Filmes de PB foram gerados pelos métodos potenciométrico (I), amperométrico (II) e voltamétrico (III), a partir de soluções 20 mM de ferricianeto e cloreto férrico em meio ácido. Após alguns minutos um filme azul intenso recobriu os substratos. Por meio dos diferentes métodos, foram obtidos filmes com diferentes concentrações superficiais. O voltamograma cíclico em KCl do filme (I) exibiu um par com  $E_{1/2} = 0,19$  V, atribuído ao par  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{-Fe}^{\text{II}}$ , em forma de sino característica de material adsorvido, com separação de 30 mV e largura 40 mV. O filme (II) exibiu uma separação de picos de 60 mV e o filme (III), visivelmente mais espesso, exibiu separação de 90 mV e largura de pico anódico de 46 mV. A partir das áreas sob os picos Faradaicos e os dados cristalográficos do monocristal<sup>1</sup> estimou-se as espessuras dos filmes. Os valores foram: 28, 63 e 1370 Å para os filmes (I), (II) e (III), respectivamente.

O íon hexacianoferrato possui apenas o modo  $T_{1u}$  de estiramento  $\text{CN}^-$  ativo no IR, por volta de 2044  $\text{cm}^{-1}$ .

Com a formação da ligação em ponte, o  $\nu_{\text{CN}}$  sofre deslocamento para maiores frequências.<sup>2</sup> Nos espectros IRRAS (sem polarização) dos filmes o máximo  $\nu_{\text{CN}}$  foi observado entre 2110 e 2065  $\text{cm}^{-1}$ . Nos espectros PM-IRRAS foram observados diferentes componentes na banda  $\nu_{\text{CN}}$ , sendo as componentes de maior frequência na polarização perpendicular e de menor na paralela, independente do substrato utilizado. Os resultados foram inversos ao esperado para o efeito Berreman. O filme (I) exibiu uma banda fina que é constituída principalmente pela componente perpendicular. O filme (II) exibiu um ombro em 2070  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a uma banda na componente paralela. Já o filme (III) possui banda bastante larga e assimétrica, onde verificou picos em 2117 e 2065 na polarização perpendicular e em 2025 na paralela.

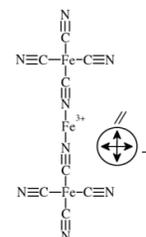


Figura 1. Esquema da polarização no FTIR em relação à normal do substrato e estrutura idealizada que possui direcionamento da ligação cianeto em ponte

### Conclusões

Por meio da análise dos resultados de PM-IRRAS sugere-se que os filmes de PB não possuem rede cúbica, mas há um direcionamento das ligações cianeto em ponte. Com isso, questões relacionadas à resposta eletroquímica dos filmes de PB e os deslocamentos de estiramentos de ligações em ponte permanecem em debate.

### Agradecimentos

CNPq, Capes

<sup>1</sup> Buser, H. J., Schwarzenbach, D., Petter, W., Ludi, A., *Inorg. Chem.* **1977**, *16* 2704-2710.

<sup>2</sup> Rupp, J. J., Shriver, D. F., *Inorg. Chem.* **1967**, *6* 755-&.