

## Obtenção de Filme Ultrafino de Poli[*N,N'*-bis(5-aminosalicidieno)-1,2-etanodiamino] de Níquel(II) por Técnica Eletroquímica

Wesley B. S. Machini (IC)\*, Cibely S. Martin (PG) e Marcos F. S. Teixeira (PQ). [funcao@fct.unesp.br](mailto:funcao@fct.unesp.br)

Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES) – Departamento de Física, Química e Biologia (DFQB) – Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) – Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Presidente Prudente/SP.

Palavras Chave: Base de Schiff, Eletropolimerização, Amino-salen.

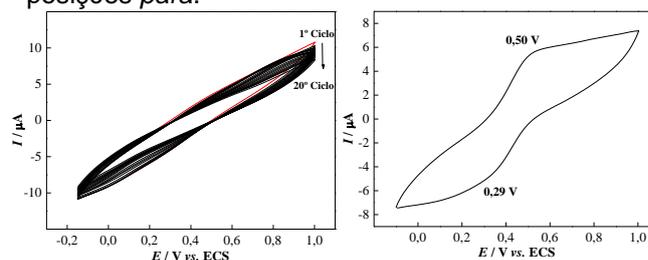
### Introdução

A técnica de polimerização eletroquímica na síntese de polímeros de moléculas orgânicas e inorgânicas apresenta vantagem quando comparada com a polimerização química, tais como a realização de deposição na superfície de substratos condutores, controle da quantidade de polímero formado, possibilidade de formação de filmes ultrafinos e a necessidade de pequenas quantidades de monômero<sup>1</sup>. Objetivou-se com este trabalho obter um filme ultrafino do complexo [Ni(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-salen] de níquel(II) ([Ni(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-salen]) sobre eletrodo de platina via técnica eletroquímica.

### Resultados e Discussão

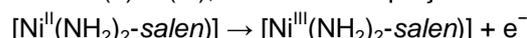
A síntese do complexo foi realizada de acordo com adaptações de procedimentos descritos na literatura através do precursor *N,N'*-bis(5-nitrosalicidieno)-1,2-etanodiamino<sup>2</sup>. A incorporação do cátion metálico (Ni<sup>2+</sup>) na estrutura do monômero foi realizada em diclorometano na proporção 1:1 (mol/mol) para obtenção do complexo [Ni(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-salen]. As medidas de voltametria cíclica foram efetuadas empregando um potenciostato/galvanostato  $\mu$ -Autolab Tipo III conectado a um microcomputador, em uma célula eletroquímica convencional contendo três eletrodos: eletrodo de fio de platina como eletrodo auxiliar, eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e eletrodo de platina como eletrodo de trabalho. A obtenção do filme polimérico poli[Ni(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-salen] foi realizada em DMF/PTBA 0,1 mol L<sup>-1</sup> aplicando 20 ciclos de potenciais em um intervalo de potencial de -0,15 a 1,0 V vs. ECS a 100 mV s<sup>-1</sup>. Anteriormente, a solução contendo o complexo foi tratada com nitrogênio gasoso, para eliminação do oxigênio eletroativo. Conforme o voltamograma obtido (Fig. 1A), uma diminuição dos valores de corrente pico anódica e um incremento na corrente de pico catódica foram observados com o aumento do número de ciclos de potenciais. Este comportamento eletroquímico assemelha-se aos processos de formação de polímero por ligações do tipo azo. O mecanismo de eletropolimerização do monômero [Ni(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-salen] foi baseado na polimerização de complexos-monômeros contendo grupos aminos, especificamente no acoplamento carbono-nitrogênio, o qual, a primeira etapa ocorre

com a oxidação do monômero e formação de cátion radical e/ou dicátion radical, dependendo da acidez no meio, em valores de potenciais mais positivos. A segunda etapa envolve o ataque do cátion sobre o radical na posição mais favorável, sendo estas as posições para.



**Fig. 1A)** Voltamogramas cíclicos para 1,0 mmol L<sup>-1</sup> do complexo [Ni(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-salen] obtidos em DMF/TBAP 0,1 mol L<sup>-1</sup>. **B)** Voltamograma cíclico para o eletrodo de platina modificado com poli[Ni(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-salen] em KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.  $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$ .

Após a formação do polimérico sobre a superfície do eletrodo de platina, o comportamento eletroquímico do eletrodo modificado foi investigado em solução aquosa de KCl a 0,5 mol L<sup>-1</sup> em um intervalo de potencial de -0,1 a 1,0 V vs. ECS (Fig. 1B). O par redox ( $E_{pa} = 0,50 \text{ V vs. ECS}$  e  $E_{pc} = 0,20 \text{ V vs. ECS}$ ) observado no estudo do comportamento eletroquímico do filme obtido pode ser atribuído ao par redox Ni(II)/Ni(III), conforme a equação:



O método proposto por Sharp *et al.*<sup>3</sup> foi utilizado para estimar a cobertura da superfície (h) do eletrodo através das correções da carga elétrica (Q), obtendo uma membrana com espessura de cerca de 615 nm.

### Conclusões

Através da técnica eletroquímica de polimerização foi possível obter filmes ultrafinos do polímero por ligações do tipo azo. A caracterização eletroquímica do eletrodo modificado com poli[Ni(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-salen] proporcionou compreender o comportamento eletroquímico do complexo metálico.

### Agradecimentos

CNPq (119112/2011-6) e FAPESP (2010/12524-6).

<sup>1</sup> Nie, G.; Zhou, L.; Zhang, Y. e Xu, J. *J. Appl. Pol. Science*. **2010**, *117*, 793.

<sup>2</sup> Zolezzim, S.; Decinti, A.; Spodine, E. *Polyhedron*, **1999**, *18*, 897.

<sup>3</sup> Sharp, M.; Petersson, M. e Edstrom, K. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *95*, 123.