

Obtenção de filmes de azul da Prússia a partir de complexos de cianidoferratos

Lucas Pinheiro da Silva*; Márcio Cristiano Monteiro, Juliano Alves Bonacin

Resumo

Filmes de azul da Prússia podem ser obtidos a partir de diferentes ligantes coordenados a complexos de cianidoferratos. Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento do azul da Prússia obtido a partir do complexo derivados de pentacianido ferratos coordenado ao ligante 4,4'-bipiridina utilizando de técnicas espectroscópicas e eletroquímica.

Palavras-chave:

azul da Prússia, complexos de ferro, eletroquímica.

Introdução

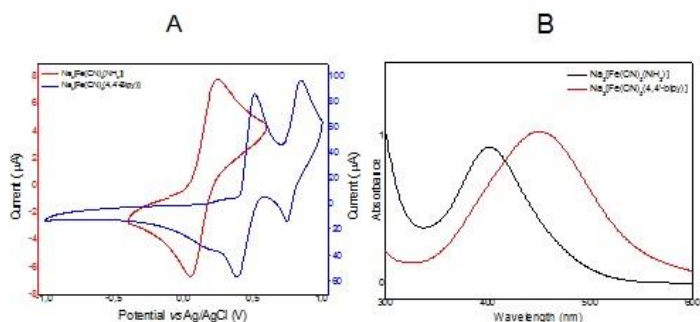
O azul da Prússia ($\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$) é um composto inorgânico polimérico, tendo como características a semicondutividade, valência mista e insolubilidade. É composto de fácil preparação, podendo ser obtido a partir da mistura entre cloreto férrico (FeCl_3) e ferrocianeto de potássio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).^[1]

Uma extensão da química do azul da Prússia é sua obtenção a partir de pentacianidoferratos modificados como precursores, alterando as propriedades do sólido^[2]. Esses compostos possuem grande afinidade por compostos N-heterocíclicos, aminoácidos, sulfóxidos, tioésteres e tioamidas e a modificação com diferentes ligantes permite a modulação de sua reatividade, o que permitiria uma possível interação com outros sistemas químicos. Contudo um dos maiores desafios dos eletrodos modificados é a busca por seletividades à analitos específicos, podendo ser utilizados em amostras mais complexas.

Neste trabalho verificaremos se a utilização de um ligante diferente altera as propriedades físicas dos complexos derivados de pentacianidoferratos, utilizando o ligante 4,4'-bipiridina.

Resultados e Discussão

A síntese foi realizada segundo descrito na literatura, utilizando o complexo precursor $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e excesso do ligante 4,4'-bipy, e provou-se ser uma síntese reprodutível. Contudo, os resultados apresentados apontam para a formação do dímero $[(\text{Fe}(\text{CN})_5)_2(4,4'\text{-bipy})]^{3-}$. A figura A mostra os voltamogramas do complexo precursor e do complexo com o ligante 4,4'-bipy, a formação do dímero é evidenciada principalmente pelos dois pares de onda redox apresentados, representando cada metal coordenado ao ligante. Na figura B temos o espectro UV-Vis normalizado de ambos complexos, evidenciando o deslocamento do comprimento de onda quando ocorre a troca do cianeto pelo ligante 4,4'-bipy.



Também foi realizado o experimento de voltametria cíclica variando as velocidades de varredura, afim de analisar a reversibilidade dos processos. Os parâmetros obtidos estão nas tabelas 1 e 2. A razão entre as correntes nos picos anódico e catódico para o primeiro processo redox, mostrado na tabela 1 evidencia a reversibilidade do processo, pois os valores possuem pequena variação e são próximos de 1, fator característico do processo redox $\text{Fe}^{2+/3+}$. O mesmo não ocorre na segunda onda, como mostrado na tabela 2, existe grande variação dos valores. Este processo representa provavelmente o segundo ferro coordenado ao ligante na formação do dímero

Tabela 1. Parâmetros calculados a partir dos voltamogramas das soluções de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bipy})]^{3-}$ referentes a onda redox $\text{Fe}^{2+/3+}$.

V (mV/s)	$E_{1/2}$ (V)	i_{pa}/i_{pc}
200	0,4506	1,3726
100	0,4481	1,5270
50	0,4507	1,5048
25	0,4481	1,2627
10	0,4481	1,4293

Tabela 2. Parâmetros calculados a partir dos voltamogramas das soluções de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bipy})]^{3-}$ referentes a onda redox $\text{Fe}^{2+/3+}$ (2)

V (mV/s)	$E_{1/2}$ (V)	i_{pa}/i_{pc}
200	0,8082	5,4903
100	0,8006	7,3537
50	0,7944	16,3400
25	0,7992	19,6119
10	0,7880	13,5172

Conclusões

Após realização dos experimentos de caracterização previstos na literatura, foi concluído a formação do dímero do complexo $[(\text{Fe}(\text{CN})_5)_2(4,4'\text{-bipy})]^{3-}$, podendo o mesmo ser utilizado para a formação de um novo azul da Prússia.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela ajuda com a bolsa auxílio.

¹ M. Ware, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 612.

² F. M. Matsumoto, M. L. A. Temperini, H. E. Toma, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 385–391.