APLICAÇÃO DOS SILSESQUIOXANOS ORGANOFUNCIONALIZADOS COM 2-AMINOPIRIDIMINA E 4-VINILPIRIDINA

Bárbara Cruz Rocha dos Santos (PIBIEPG), Aline Martins Duboc Natal (PG), Sérgio Toshio Fujiwara (Orientador), e-mail: sergiofujiwara@yahoo.com.br.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Química, Química Inorgânica.

Palavras-chave: Silsesquioxanos organofuncionalizados; Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos; Aplicações tecnológicas.

Resumo
Os silsesquixanos organofuncionalizados com 2-aminopirimidina e 4-vinilpiridina foram sintetizados através do processo Sol-Gel a partir do composto de partida (TEOS + CPTMS, catalisado com HF) e caracterizados por espectroscopia na região do infra-vermelho (FTIR). O teste de solubilidade em água revelou que os materiais não são solúveis, devido a esse fato, os materiais obtidos foram utilizados na confecção de eletrodos de pasta de carbono modificado para a verificação do potencial eletrocatalítico dos materiais.

Introdução
A sociedade contemporânea demanda por materiais com propriedades melhores aos que são empregados ordinariamente. Com o intuito de produzir novas propriedades de grande interesse comercial, atualmente busca-se agregar em um único material o melhor das características encontradas nas substâncias inorgânicas e orgânicas das diferentes classes de materiais[1]. Muitos materiais híbridos orgânico-inorgânicos modificados com grupos organofuncionais ligados a matrizes de sílica, chamados silsesquioxanos, foram descritos nos últimos anos[1]. Os materiais híbridos são muito versáteis e apresentam um grande potencial em diferentes aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos, aplicações ópticas, biomateriais, em catálise, revestimentos, aplicações cromatográficas, preparação de membranas e materiais compósitos[2]. A versatilidade dos híbridos orgânico-inorgânicos deve-se à possibilidade de moldar suas propriedades. Um dos métodos de obtenção desses materiais é o processo Sol-Gel, método pelo qual é possível controlar a estrutura do material através dos parâmetros da síntese. O processo sol-gel consiste da policondensação hidrolítica de líquidos precursores como alcóxidos de silício, sob condições controladas. A síntese é geralmente feita em solventes orgânicos, devido à solubilidade dos alcoxissilanos. A obtenção do material acontece por meio de reações simultâneas ou sequenciais de hidrólise e policondensação, liberando água e/ou álcool[3].

Material e Métodos
1. Síntese do silsesquioxano organofuncionalizado com 2-aminopirimidina e com 4-vinilpiridina
Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 7,750g do composto de partida (TEOS: tetraetilortosilicato + CPTMS: 3-cloropropiltrimetoxissilano, catalisação ácida, com HF) e aproximadamente 20mL de tolueno. Adicionou-se ao meio reacional 17,582g de 2-aminopirimidina, dissolvidos em tolueno. A mistura ficou em refluxo por

24h a 110^{o}C em banho de glicerina e agitação mecânica. Após esse período houve a formação de um precipitado amarelo claro. O sólido formado foi lavado por decantação com etanol 98%, durante 5 dias. O sólido foi seco por rotoevaporação, obtendo-se em sólido amarelo claro que foi triturado, peneirado em peneiras com granulometria 60 e 250 mesh e devidamente armazenado.
Na síntese com 4-vinilpiridina, a única diferença foi à quantidade de reagente utilizado, utilizou-se 24,4mL de 4-vinilpiridina, os outros procedimentos formam os mesmos relatados na síntese com 2-aminopirimidina.

1. Realização da caracterização por FTIR dos materias organofuncionalizados

Os espectros vibracionais na região do infra-vermelho foram obtidos através de pastilha de KBr com os silsesquixanos organofuncionalizados, utilizando um espectrofotomoetro da Shimadzu modelo IRPrestige-21.

2. Execução do teste de solubilidade em água destilada à 25^{o}C.

Os testes de solubilidade em água foi realizada em tubos de ensaio, e consistiu na emersão de 10 mg do silsesquioxano organofuncionalizado em 50 mL de água destilada a 25 ^{o}C.

3. Confecções: eletrodo de pasta de carbono não-modificado e eletrodo de pasta de carbono modificado com os compostos organofuncionalizados.

Os eletrodos de pasta de carbono foram confeccionados utilizando uma mistura de 1:2 do silsesquixano organofuncionalizado com grafite em pó, juntamente com 0,5µL de óleo mineral. A pasta obtida foi colocada em uma cavidade no eletrodo de carbono vítreo. As medidas eletroquímicas foram obtidas utilizando uma cela de três eletrodos, contendo o eletrodo modificado como eletrodo de trabalho, um eletrodo Ag/AgCl/KClsat como eletrodo de referência e um fio espiral de platina como eletrodo auxiliar. Os experimentos foram conduzidos em um potenciostato PALMSENS, utilizando-se como eletrólito suporte uma solução KCl 0,5 mol/L.

Resultados e Discussão

Os processos de síntese dos silsesquioxanos contendo 2-aminopirimidina e 4-vinilpiridina,foram avaliados. O processo de síntese via sol-gel basicamente envolve a síntese de um material de partida contendo a rede estrutural da sílica com grupos cloropropil. A rede estrutural da sílica é fornecida pelo tetraetilortosilicato (TEOS) e o grupo orgânico pelo 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS), a disponibilidade do grupo cloropropil que vai possibilitar a funcionalização com os grupos 2-aminopirimidina e 4-vinilpiridina. O material que possibilitou a melhor funcionalização com os grupos orgânicos foi o material de partida obtido utilizando o HF como catalisador. Em trabalhos anteriores verificou-se que esse material de partida é mais poroso e possui mais grupos cloropropil disponíveis[4].

Caracterização dos materiais sintetizados

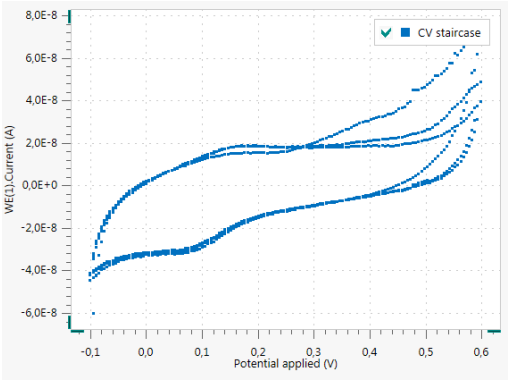
O teste de solubilidade em água mostrou que o silsesquioxano modificado com 2-aminopiridimina é praticamente insolúvel em água destilada (pH 6, 25^{o}C), já o silsesquioxano modificado com 4-vinilpiridina é pouco solúvel em água destilada (pH 6, 25^{o}C). A diferença da solubilidade está relacionada com os grupos modificadores da estrutura do silsesquioxano, o grupo aminopirimidina apresenta uma maior hidrofobicidade devido ao anel pirimidinío.

Nos espectros do infravermelho, foi possível observar bandas referentes a organofuncionalização do material de partida. Observamos os espectros vibracionais do material de partida e dos silsesquioxanos organofuncionalizados que permitiram a identificação dos estiramentos característicos. Observa-se uma banda em torno de 470 cm^{-1} a qual se deve à deformação angular Si-O-Si (δSi-O-Si). Uma banda em 865 cm^{-1} referente à deformação angular dos grupos Si-OH. As bandas em 790 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, ao estiramento simétrico Si-O(υ_{sim}Si-O) e estiramento assimétrico Si-O(υ_{ass}Si-O) dos grupos Si-O-Si. A presença da banda em 1625 cm^{-1} está relacionada à deformação angular da água adsorvida (δH-O-H). A banda que aparece em torno de 2950 cm^{-1} é caracterizada pelos estiramentos de –Csp^3-H. A região que aparecem em torno de 3600 cm^{-1} se deve às vibrações dos grupos terminais –OH dos silanóis e a presença de água adsorvida[5].

Medidas eletroquímicas

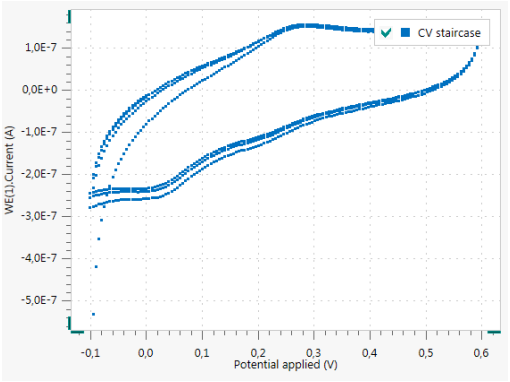
Nas figuras 1 a 3 apresentam-se os voltamogramas do eletrodo de pasta de carbono não modificado, eletrodo de pasta de carbono modificado com 2-aminopirimidina e eletrodo de pasta de carbono modificado com 4-vinilpiridina.

Figura 1 – Voltamograma cíclico (VC) do eletrodo de pasta de carbono (EPC) não modificado imerso no eletrólito suporte KCl 0,5 mol/L, velocidade de varredura de 50 mV/L.



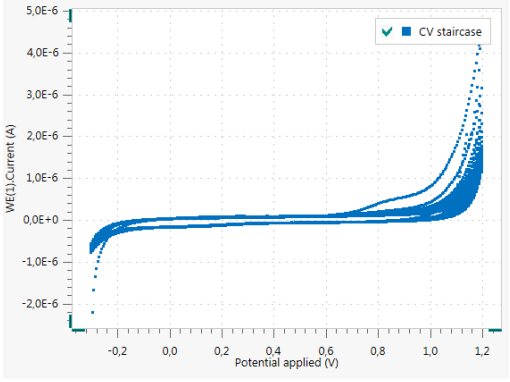
Fonte: O autor.

Figura 2 – Voltamograma cíclico (VC) do eletrodo de pasta de carbono (EPC) modificado com 2-aminopirimidina, imerso no eletrólito suporte KCl 0,5 mol/L, velocidade de varredura de 50 mV/L.



Fonte: O autor.

Figura 3 – Voltamograma cíclico (VC) do EPC modificado com 4-vinilpiridina, imerso no eletrólito suporte KCl 0,5 mol/L, velocidade de varredura de 50 mV/L.



Fonte: O autor.

Na figura 2, observamos que o eletrodo de pasta de carbono modificado o silsesquioxano organofuncionalizado com 2-aminopirimidina apresento um pico de oxidação em 0,3V e um pico de redução em 0,0 V, apresentando um $E_{1/2}$ de 0,15V. Em trabalhos futuros, esse sinal eletroquímico será explorado para o desenvolvimento de um sensor para espécies eletroquímica ativas nesses potenciais. Já o eletrodo modificado com 4-vinilpiridina, não apresentou sinal eletroquímico na faixa de potencial estudado, mais estudos devem ser realizados para uma melhor investigação potencial eletroquímico desse eletrodo modificado.

Conclusões

Os espectros de FTIR indicam que a síntese dos silsesquioxanos modificados com 2-aminopiridimina e 4-vinilpiridina foi realizada com sucesso e a obtenção materiais insolúveis em água para a aplicação na construção de eletrodos de pasta de carbono-grafite modificados foi atingida. O eletrodo de pasta de carbono modificado com 2-aminopiridimina apresentou pico de oxidação e redução em potenciais interessantes e devem ser aplicados no desenvolvimento de um sensor para espécies eletroativas de interesse, tipo dopamina, ácido ascórbico entre outras.

Agradecimentos

Agradeço a UEPG, aos grupos GDMIT e GDEM e ao C-LabMu.

Referências

[1] MAGOSSO, H.; PANTELEIMONOV, A., V.; KHOLIN, Y., V., GUSHIKEM, Y. Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-n-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride. J. Colloid Interface Sci., v. 303, p. 18–24, 2006.
[2] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A.; Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. Quím. Nova, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
[3] BENVENUTTI, E.; MORO, C.; COSTA, T.; GALLAS, M. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. Quím. Nova, v. 32, n.7, São Paulo, 2009.
[4] RIBICKI, A.C.; CHEMIN, B.G.; VAN HAANDEL, V.J.; WINIARSKI, J.P.; ROZADA, T.C.; PESSOA, C.A.; ESTRADA, R.A.; FIORIN, B.C.; FUJIWARA, S.T. Sol gel synthesis of 3-n-propyl(4-aminomethyl)pyridinium silsesquioxane chloride and the enhanced electrocatalytic activity of LbL films. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 87, n. 1, p. 216–229, 2018.
[5] INNOCENZI, P. Infrared Spectroscopy of Sol-Gel Derived Silica-Based Films: A Spectra- Microstructure. J. of Non-Crystalline Solids, v.316, p.309–319, 2017.