SÍNTESE VIA SOL-GEL E CARACTERIZAÇÃO DE SILSESQUIOXANOS ORGANOFUNCIONALIZADOS COM 2-AMINOPIRIDIMINA E 4-VINILPIRIDINA

Bárbara Cruz Rocha dos Santos (PROVIC), Sergio Toshio Fujiwara (orientador), Ariane Caroline Ribicki (co-autora) e-mail: sergiofujiwara@yahoo.com.br

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

Química, Química Inorgânica.

Palavras-chave: Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos, Processo Sol-Gel, Organofuncionalizados.

Resumo

Os silsesquixanos organofuncionalizados com 2-aminopiridimina e 4-vinilpiridina foram sintetizados através do processo Sol-Gel e caracterizados por espectroscopia na região do infra-vermelho (FTIR). O teste de solubilidade revelou que os materiais apresentaram certa solubilidade em água e serão utilizados na confecção de eletrodos LbL com ftalocianinas metálicas aniônicas.

Introdução

Desde a década de 80, o desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inôrganicos modificados com grupos organofuncionalizados ligados a matrizes de sílica acelerou-se.[1]

Esses materiais produzem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com larga faixa de aplicações. Caracterizados por apresentarem aplicações ópticas, térmicas e mecânicas, são estáveis química e termicamente.

Uma das principais rotas de obtenção de materiais híbridos é o processo sol-gel. São géis poliméricos, geralmente, preparados a partir de soluções, onde promovem a hidrólise e condensação.[2]

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos 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, 3]

A versatilidade dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos se deve a possibilidade de moldar suas propriedades, controlando a obtenção de suas estruturas. Um dos métodos de obtenção desses materiais é o processo Sol-Gel, método pelo qual é possível controlar a estrutura do material obtido através dos parâmetros da síntese. O controle dos parâmetros permite a obtenção de silsesquioxanos com uma maior superfície ativa e até um silsesquioxano solúvel em meio aquoso, possibilitando o desenvolvimento de eletrodos LbL com uma grande superfície ativa.[2-4]

A grande área ativa também permite, no caso de materiais insolúveis em meio aquoso, o desenvolvimento de materiais adsorventes de poluentes de recursos hídricos, tais como, corantes têxteis, defensivos agrícolas e íons de metais tóxicos.[5]

Materiais e Métodos

Síntese do silsesquioxano organofuncionalizado com 2-aminopiridimina.

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 7,750g do composto de partida (TEOS + CPTMS, catalisado com HF) e aproximadamente 20mL de tolueno. Adicionou-se ao meio reacional 17,582g de 2-aminopiridimina, dissolvidos em tolueno. A mistura ficou em refluxo por 24h a 110ºC 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 cinco 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.

Síntese do silsesquioxano organofuncionalizado com 4-vinilpiridina.

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 7,750g do composto de partida (TEOS + CPTMS, catalisado com HF), 50mL de tolueno e 24,4mL de 4-vinilpiridina. A mistura ficou em refluxo por 24h a 110ºC em banho de glicerina e agitação mecânica. Após esse período houve a formação de um precipitado marrom. O sólido formado foi lavado por decantação com etanol 98%, durante 5 dias. O sólido foi seco por rotoevaporação, obtendo-se em sólido marrom claro que foi triturado, peneirado em peneiras com granulometria 60 e 250 mesh e devidamente armazenado.

Caracterização dos materiais sintetizados

Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e a solubilidade dos materiais foi testada em água destilada a 25ºC.

Resultados e Discussão

Os processos de síntese dos silsesquioxanos contendo 2-aminopiridimina e 4-vinilpiridina, foram avaliados. O processo de síntese 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-aminopiridimina 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.

Caracterização dos materiais sintetizados

Nas figuras 01 e 02 observamos os espectros do material de partida, que permitiram a identificação dos estiramentos característicos do silsesquioxano. 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.[6-9]

Nos espectros das figuras 01 e 02, foi possível observar bandas referentes a organofuncionalização do material de partida. Destaca-se as bandas em torno de

920 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} referentes à deformação angular dos grupos Si-OH e aos estiramentos Si-O-Si(υSi-O-Si) presentes na estrutura da sílica, mostrando que a estrutura da matriz foi mantida. Além das bandas características da sílica também se destacaram as vibrações de deformação axial do anel piridínico, que ocorrem na região em torno de 1400 cm^{-1} e 1330 cm^{-1}. A banda larga na região entre 3300 e 3500 cm^{-1} foi atribuída aos estiramentos O-H(υO-H) dos grupos silanóis presentes na estrutura e água adsorvida, a qual por sua vez está sobreposta à banda de estiramento υN-H que se encontra na mesma região.[6-9]

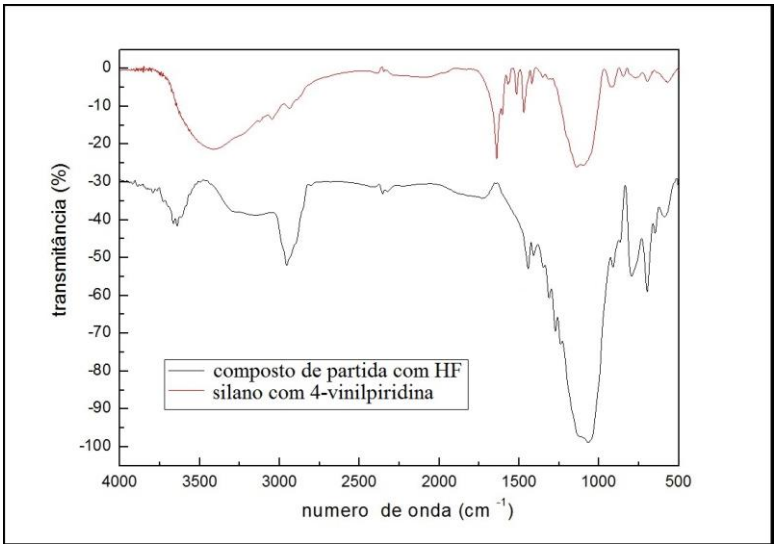


Figura 01 – Espectros de FTIR do material de partida e do silsesquioxano modificado com 2-aminopiridimina.

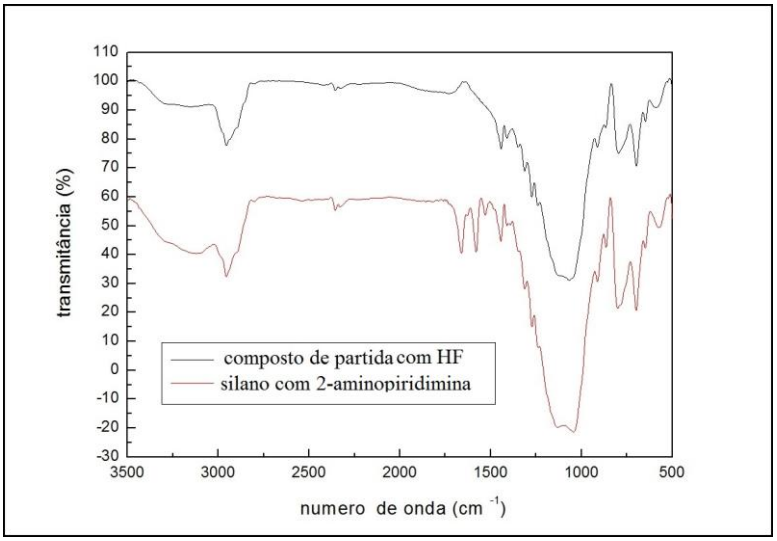


Figura 02 – Espectros de FTIR do material de partida e do silsesquioxano modificado com 4-vinilpiridina.

O teste de solubilidade em água mostrou que o silsesquioxano modificado com 2-aminopiridimina é parcialmente solúvel em água destilada (pH 6, 25ºC), já o silsesquioxano modificado com 4-vinilpiridina é bem solúvel em água destilada (pH 6, 25ºC). A diferença da solubilidade está relacionada com os grupos modificadores da estrutura do silsesquioxano, uma disponibilidade maior dos grupos iônicos está relacionada com a maior solubilidade do composto.

Não foi possível realizar as caracterização dos materiais obtidos através da Espectroscopia de RMN de Si29 e C13 e Difratometria de raio X, devido a problemas técnicos.

Conclusões

Os espectros de FTIR indicam que a síntese dos silsesquioxanos modificados com 2-aminopiridimina e 4-vinilpiridina foi realizada com sucesso e a intenção de obter materiais solúveis para a aplicação na construção de eletrodos LbL foi atingida. Apesar da falta de algumas análises previstas, os espectros de FTIR permitem concluir que os materiais propostos foram obtidos com sucesso.

Agradecimentos

UEPG, CNPq, Fundação Araucária, UEPG, GDMIT, GDEM, C-LabMu.

Referências

[1] KOHJIYA, S. ET AL. Preparation of inorganic/organic hybrid gels by the sol-gel process. Journal of Non Crytalline Solids, 132-135, 1990.
[2] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. de A. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos Preparação e Algumas Aplicações. Quim. Nova, vol. 28, No. 2, 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] SANTOS, C.S.; FERREIRA, R.T.; CALIXTO, C.M.F.; RUFINO, J.L.; GARCIA, J.R.; FUJIWARA, S.T.; WOHNRATH, K.; PESSOA, C.A. The influence of organization of LbL films containing a silsesquioxane polymer on the electrochemical response of dopamine. J. Appl. Electrochem., v. 44, p. 1047–1058, 2014.
[5] FUJIWARA, S.T.; GUSHIKEM, Y.; ALFAYA , R.V.S. Adsorption of FeCl3, CuCl2 and ZnCl2 on silsesquioxane 3-n-propylpyridiniumchloride polymer film adsorbed on Al2O3 coated silica gel. Colloids Surf., A, v. 178, p. 135-141, 2001.
[6] INNOCENZI, P. Infrared Spectroscopy of Sol-Gel Derived Silica-Based Films: A Spectra- Microstructure Overview. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 316, p. 309–319, 2017.
[7] KAWANO, Y.; DENOFRE, S.; GUSHIKEM, Y. Raman and infrared spectra of silica gel and niobium(V) oxide grafted on silica gel surface and their dependence on pretreatment temperatures. Vibrational Spectroscopy, v. 7, n. 3, p. 293–302, 1994.
[8] SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. Spectrometric identification of organic compounds. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.
[9] WHITE, L.; TRIPP, C. Reaction of (3-Aminopropyl)dimethylethoxysilane with Amine Catalysts on Silica Surfaces. Journal of colloid and interface science, v. 232, n. 2, p. 400–407, 2000.