

FORMAÇÃO DE HEXACIANOFERRATO DE COBRE SOBRE A SUPERFÍCIE DA SÍLICA MODIFICADA COM O DENDRÍMERO DAB-Am-16

Devaney R. do Carmo^{1*}, Suelino Gabriel Jr.¹, Urquiza O. Bicalho¹, Leonardo L. Paim²

¹ Universidade Estadual Paulista - UNESP, Câmpus de Ilha Solteira, Ilha Solteira-SP-docarmo@dfq.feis.unesp.br

² Universidade Estadual Paulista – UNESP, Instituto de Química de Araraquara, Araraquara-SP,

O Dendrimer Hexadecaamino Poli(propileno)imina (DAB-Am-16) da terceira geração (G-3) foi ancorado na superfície da matriz sílica gel. A sílica modificada interage facilmente com Cu^{2+} e depois com hexacianoferrato para formar o hexacianoferrato de cobre. A sílica modificada foi caracterizada pelas seguintes técnicas: Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Infravermelho (FTIR), Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Voltametria Cíclica. Como aplicação do composto obtido, a sílica contendo o hexacianoferrato de cobre (CuHCFSD) foi testada para a determinação voltamétrica de nitrito, usando um eletrodo de pasta de grafite modificado. O eletrodo de pasta de grafite modificado pode ser também aplicado com sucesso na determinação de outras substâncias biológicas.

Palavras-chave: *Dendrimer, Hexadecaamino Poli(propileno)imina, sílica gel, Compósitos, hexacianoferrato de cobre, voltametria*

Copper Hexacyanoferrate formation on the modified silica surface with DAB-Am-16 dendrimer

The dendrimer hexadecamine Poly(propylene)imine (DAB-Am-16) of third generation (G-3) was anchored on the silica gel surface. The modified silica interact easily with Cu^{2+} and then with hexacyanoferrate to form copper hexacyanoferrate. The modified silica was characterized by following techniques: Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Infrared (FTIR), Energy Dispersive X-ray (EDX) and Cyclic Voltammetry. As application of the composite obtained, the modified silica containing copper hexacyanoferrate (CuHCFSD) was tested for a voltammetric determination of nitrite using a graphite paste modified electrode. The modified graphite paste electrode can be applied also to the determination of others biological substances with success.

Keywords: *Dendrimer, Hexadecamine poly(propylene)imine, Silica gel, Composites, Copper Hexacyanoferrate, Voltammetry*

Introdução

O termo dendrímeros⁽¹⁾ vem do grego “dendron” (árvore) e meros (unidades) e, portanto, se refere a aparência arbórea característica destes compostos. Dendrímeros são macromoléculas monodispersas de dimensões nanométricas, altamente ramificadas e esféricas, preparadas por metodologias de síntese interativa.

Estes materiais pertencem a uma classe de novos polímeros com estruturas que divergem muito dos tradicionais polímeros lineares e são construídos a partir dos monômeros designados por AB_n ⁽²⁾. Uma vez que eles são originados a partir de monômeros AB_n (onde $n \geq 2$ e normalmente igual a 2 e 3) são altamente ramificados e apresentam três características estruturais distintas: um núcleo, múltiplos grupos periféricos e unidades ramificadas que se conectam uma as outras. Os grupos periféricos e as unidades ramificadas são ambos denominados de dendrons ou “wedges”.

Existem duas rotas de síntese de dendrímeros, a rota convergente e a divergente, conforme ilustra a Figura 1. No método divergente as unidades ramificadas são atachadas uma por uma, multiplicando o número de grupos periféricos. O método convergente segue caminho oposto, o esqueleto é construído passo a passo, iniciando a partir dos grupos finais em direção ao interior e finalmente conectados com o núcleo da molécula para dar o dendrímero completo. Normalmente, na síntese de dendrímeros empregando a rota convergente, o grupo A do monômero AB_n , deve ser protegido ou requer ativação para evitar a reação prematura com o grupo B.

Correntemente a rota divergente, é capaz de produzir quilogramas de dendrímeros de alta geração, e hoje apenas duas classes de dendrímeros, a saber, Poli(amido)amina (PAMAM) e Poli(propileno)imina (PPI) são fornecidos comercialmente.

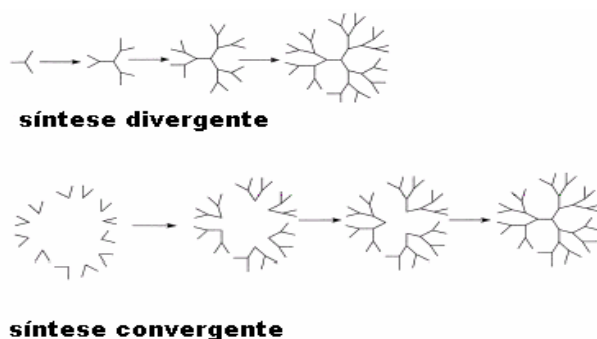


Figura 1. Esquema representativo das duas rotas de síntese comumente empregadas na preparação de dendrímeros

Esta classe de polímeros tem recebido bastante interesse, com possibilidade de diversas aplicações como no encapsulamento de substâncias^(3,4), sistemas “host-guest”⁽⁵⁾, catalisadores⁽⁶⁻⁸⁾, cristais líquidos⁽⁹⁾, template de sílicas mesoporosas⁽¹⁰⁾, devido a sua especial estrutura e propriedades.

Outra importante característica do DAB-Am-16 é que os grupos periféricos consistem de unidades periféricas de NH_2 e dipropilenoetriamina (dpt), podendo atuar como ligante para uma variedade de metais de transição⁽¹¹⁻¹⁴⁾.

Aproveitando-se desta importante propriedade, deseja-se imobilizar o Hexadecaamino Poli(propileno)imina na 3-cloropropil sílica gel (polímero inorgânico). A escolha da sílica como suporte se deve a sua estabilidade térmica, mecânica e resistência a solventes orgânicos. Tanto a presença de grupos silanóis (Si-OH), como dimensões de área e poros variados, possibilita a obtenção de sílicas quimicamente modificadas com os mais variados grupos organo ou inorgano funcionais.

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar por técnicas espectroscópicas o dendrímero DAB-Am-16 ancorado na superfície da matriz sílica gel para depois reagir este material

primeiro com íons cúpricos e depois com hexacianoferrato de potássio, formando o complexo binuclear hexacianoferrato de cobre na superfície da sílica. A substância supracitada foi escolhida porque é eletroativo e apresenta boa estabilidade eletroquímica e habilidades para funcionar como mediadores de elétrons na eletrocatalise de algumas substâncias de interesse biológico, por exemplo, Ácido ascórbico, Cisteína, NADH, que é coenzima das dehidrogenases. Como aplicação da sílica modificada contendo o complexo binuclear, testou-se a determinação eletrocatalítica de nitrito. Outras substâncias biológicas também estão sendo testadas com sucesso.

Experimental

Materiais e Métodos

Preparação da 3-cloropropil sílica gel

Todos reagentes utilizados nestas sínteses e nas demais, foram de pureza analítica (p.a Sigma-Algrich, Merk), sendo a água deionizada através do modelo Milli-Q Gradiente da Millipore.

A reação do dendrímero DAB-Am-16 com a 3-cloropropil sílica gel (SG) foi efetuada a partindo da idéia de que apenas um grupo NH_2 do dendrímero reagisse com um grupo Cl da cloropropil sílica. A Figura 2 etapa (1) ilustra uma representação esquemática da possível organofuncionalização para a formação da 3-cloropropil sílica gel (SG). A etapa (2) ilustra uma representação esquemática da reação do dendrímero com a matriz sílica (SD).

O procedimento efetuado segue conforme descrito : $1,0 \times 10^{-3}$ mol de DAB-Am-16 foi adicionado em um balão de três bocas contendo 10,0 g de 3-cloropropil sílica gel suspensa em 25,0 ml de Metanol. A suspensão foi mantida em refluxo e agitação por 48h. O sólido resultante foi separado por um funil de placa sinterizada fina e lavado diversas vezes com o solvente.

A fase sólida foi devidamente empacotada com papel de filtro e transferida para um extrator de Soxhlet, sifonando-se por várias vezes com tolueno seco com a finalidade de eliminar o excesso de alcoxilano não ligado. O material resultante foi seco a 80°C e mantido em um dessecador sob vácuo. Por questão de brevidade, o material resultante foi chamado de SD.

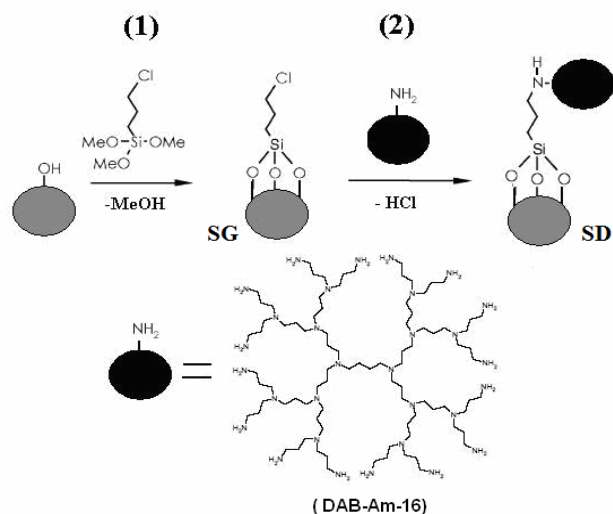


Figura 2. Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de modificação da sílica

Formação do complexo binuclear com a sílica

1,0 g da sílica modificada (SD) foi imerso em 25 mL de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons cúpricos. Esta mistura foi agitada por 30 minutos à temperatura ambiente e a fase sólida foi então filtrada e lavada com água bidestilada. Após exaustiva lavagem, o material foi adicionado a uma solução contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do composto eletroativo ferrocianeto de potássio $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Lavou-se o material resultante com bastante água bidestilada. O composto obtido foi seco a 80°C por questão de brevidade, será descrito como CuHCFSD.

Resultados e Discussão

Métodos de caracterização

Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FTIR (Nicolet Instruments, Madison, WI). Um mínimo de 64 "varreduras" foi determinado para cada amostra numa resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$. Observa-se na Figura 3 a presença de duas bandas, quando comparadas com o espectro de infravermelho da sílica gel (Figura 3A), localizadas na frequência de 2854, 2955 cm^{-1} . As duas primeiras foram atribuídas ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{C-H})$. Na SD estas duas bandas estão deslocadas em 46 e 11 cm^{-1} relativamente aquelas encontradas pelo precursor SG, além de suas intensidades serem bem baixa.

Na região de 3000–2950 cm^{-1} está presente uma banda fraca atribuída ao grupamento $-\text{CH}_2$ e outra banda fraca atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupamento Si-CH_2 ⁽¹⁵⁾.

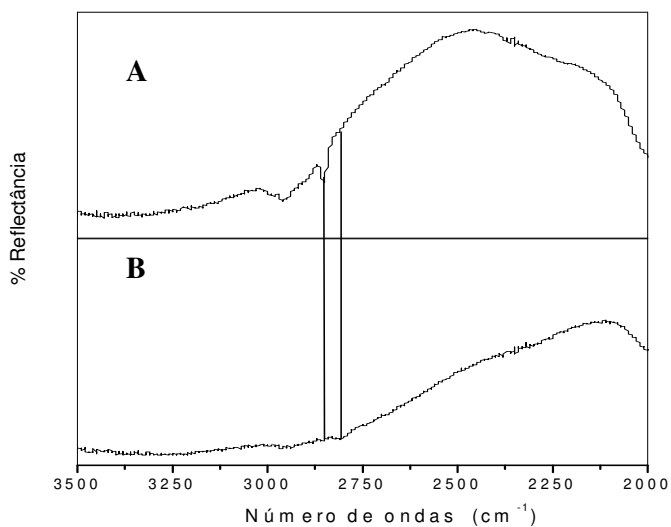


Figura 3: Espectro na região de Infravermelho de A - SG e B - SD

O espectro de infravermelho do compósito obtido (CuHCFSD) exibiu uma frequência em 2090 cm^{-1} , atribuído ao estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ característico do Hexacianoferrato de cobre⁽¹⁶⁾ conforme ilustra a Figura 4.

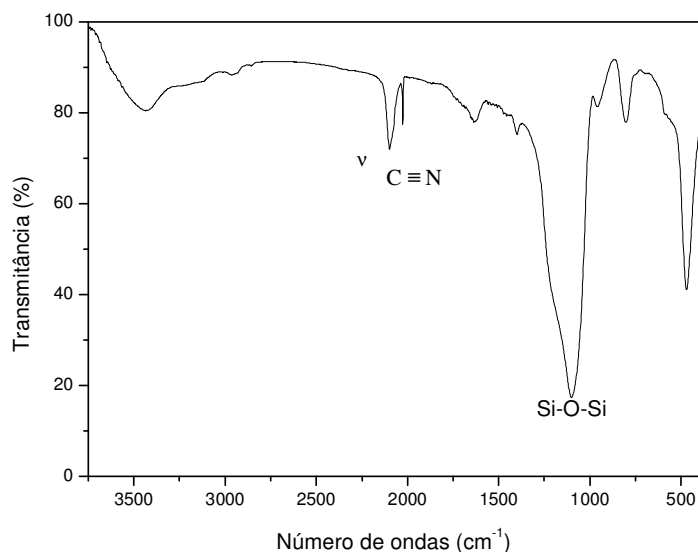


Figura 4: Espectro na região do Infravermelho do CuHCFDPPIPS

RMN no estado sólido

Os espectros de ressonância magnética de ^{29}Si (59.6 MHz) e ^{13}C (75.4 MHz) foram obtidos em um espectrofotômetro INOVA 300-Varian com rotor de zircônia. O experimento com ^{29}Si foi

realizado usando um tempo de aquisição de 0,005, pulso de $84,4^\circ$, com 156 repetições, uma razão de rotação de 2300 e um tempo médio de 2h. O ^{13}C foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,0050 s, pulso de $28,4^\circ$, com 13300 repetições, uma razão de rotação de 6000 e um tempo médio de 15h.

O RMN de ^{29}Si da 3-cloropropil sílica gel (SG) apresentou 3 picos em -76,48; -103,32; -111,51 ppm, conforme ilustra a Figura 5. O pico em -76,48 foi atribuído a $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{R})$ onde R é o grupo orgânico do cloropropiltrimetoxissilano. As outras duas ressonâncias em -103,32 e -111,51 foram atribuídas às unidades Q_3 [$\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$] e Q_4 [$\text{Si}(\text{OSi})_4$] presentes na sílica, respectivamente.

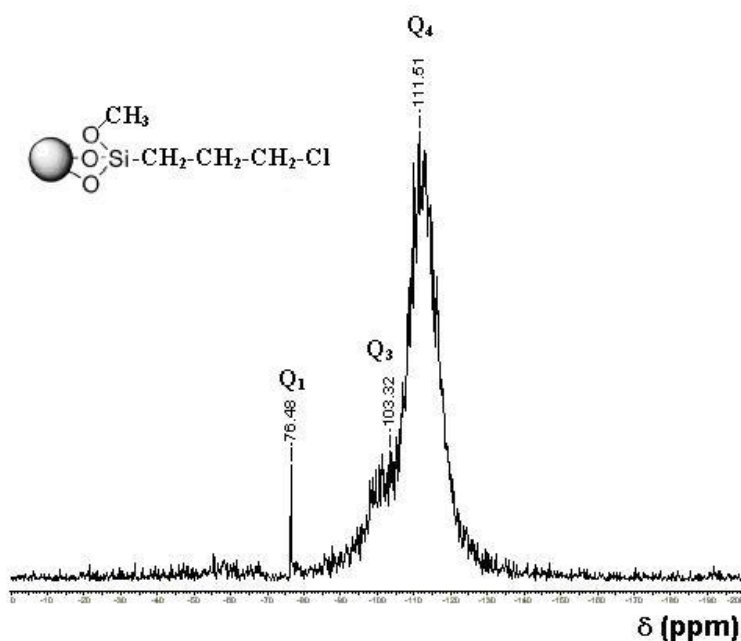


Figura 5: Espectro de RMN do ^{29}Si no estado sólido para SG

O RMN de ^{13}C da SG apresentou 4 tipos de ressonância muito bem definidos em 10,18; 26,52, 46,27 e 49,99 ppm. Os picos em 10,18; 26,52 e 46,27 ppm foram atribuídos aos carbonos (C1), (C2) e (C3) em $(-\text{O}-\text{Si})_3\text{SiCH}_2(1)\text{CH}_2(2)\text{CH}_2(3)\text{Cl}$. O pico em 49,99 ppm foi atribuído ao grupo metoxi⁽¹⁷⁾ conforme ilustra a Figura 6.

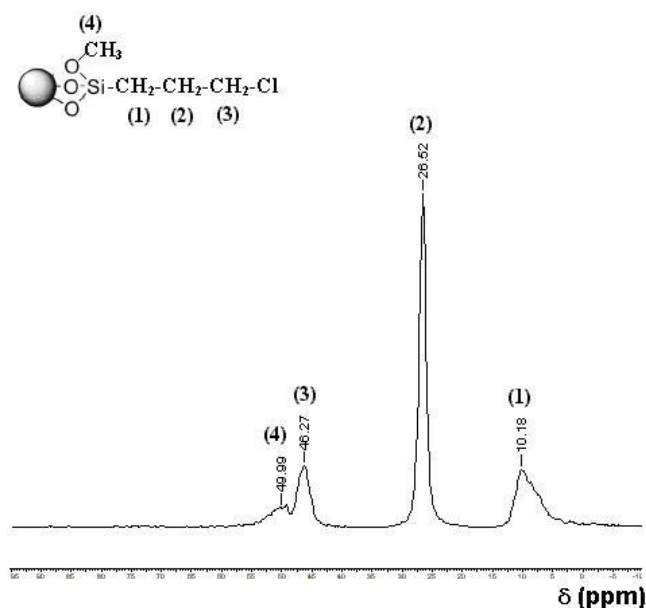


Figura 6: Espectro de RMN do ^{13}C no estado sólido para SG

No compósito SD há uma única seqüência de cadeias ou seguimentos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ para cada geração isolada uma das outras por um átomo trivalente de nitrogênio. A existência de numerosas ressonâncias com deslocamentos químicos muito próximos é devido aos grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ de cada geração do dendrímero, estas ressonâncias no estado sólido podem sofrer sobreposição, alargamento e até mesmo apresentar sinais coincidentes com aquela apresentada pela matriz SG ⁽¹⁸⁾. De acordo com as condições experimentais, relacionadas com o sensibilidade do aparelho utilizado, as atribuições foram atribuídas conforme a literatura ⁽¹⁸⁾ e as ressonâncias obtidas estão ilustradas na Figura 7 onde os pontos em interrogação (?) foram, tentativamente, atribuídos a cada uma delas de acordo com a estrutura dendrítica apresentada nesta mesma Figura.

No RMN de ^{13}C do SD ilustrado na Figura 7, o carbono 3 (C3) é exatamente o sítio de coordenação da ligação química entre o dendrímero e a sílica funcionalizada (vide Figura 6), cujo pico de ressonância foi deslocado para campos magnéticos mais altos. O RMN de ^{29}Si da SD, ilustrado pela Figura 8, apresentou 3 picos em -78,48; -100,65; -112,33 ppm. O primeiro foi atribuído as unidades $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{R})$ onde R é o grupo orgânico, os outros dois picos foram atribuídos as espécies Q_3 [$\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$] e Q_4 [$\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$] respectivamente, os quais apresentaram um pequeno deslocamento que pode ser atribuído a um possível efeito de susceptibilidade magnética produzida pela molécula do dendrímero ⁽¹⁷⁾.

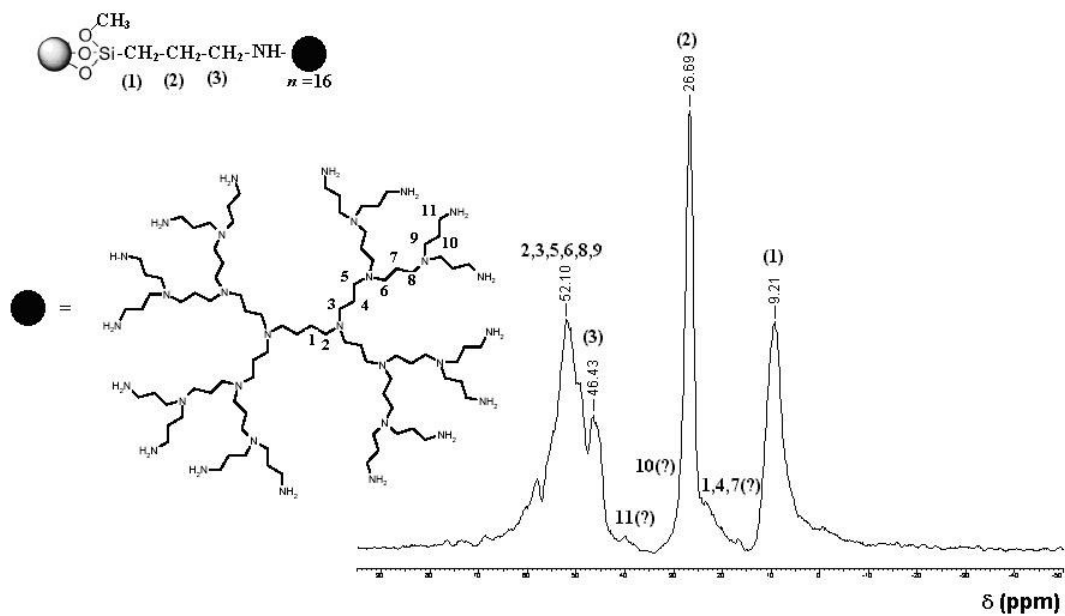


Figura 7: Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para SD

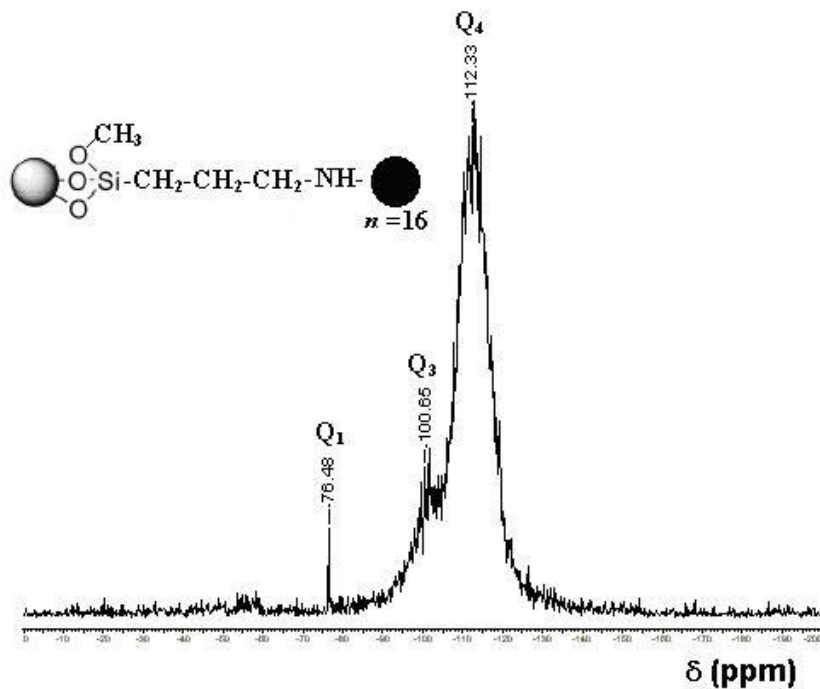


Figura 8: Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para SD.

Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

O EDX foi realizada em um Microscópio eletrônico Jeol JTSM –T 330. As amostras foram metalizadas em um metalizador BAL-TEC SCD 050, por 120 s, com uma espessura de aproximadamente 20 a 30 nm.

A Figura 7 representa o EDX realizado para a SD. Pode-se observar nesta análise a ausência de cloro, o que torna mais patente a completa reação da sílica funcionalizada com o dendrímero.

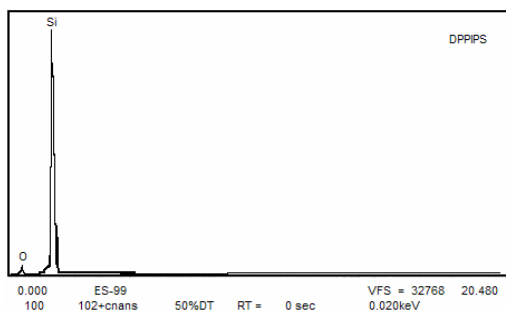


Figura 9: Energia Dispersiva de Raios-X da SD

O compósito CuHCFSD foi também caracterizado por voltametria cíclica utilizando-se, para isto, um eletrodo de pasta de grafite contendo a sílica modificada (20% m/m). Os estudos eletroquímicos foram realizados em uma escala variando de -0,1 a 1,2 V (vs Ag/AgCl). O voltamograma cíclico do CuHCFSD exibiu dois pares redox (Figura 10b) com potencial médio (E_m); (E_m)₁= 0,28 V e (E_m)₂= 0,72 V vs Ag/AgCl (KCl =1.0 molL⁻¹; v = 40 mVs⁻¹) atribuídos aos processos redox Cu^(I)/Cu^(II) e Fe^(II)(CN)₅NO / Fe^(III)(CN)₅NO, respectivamente. Testes recentes mostraram que este eletrodo pode ser utilizado na detecção de concentrações milimolares de Nitrito conforme ilustra o voltamograma inserido na Figura 10d, além de outras substâncias biológicas.

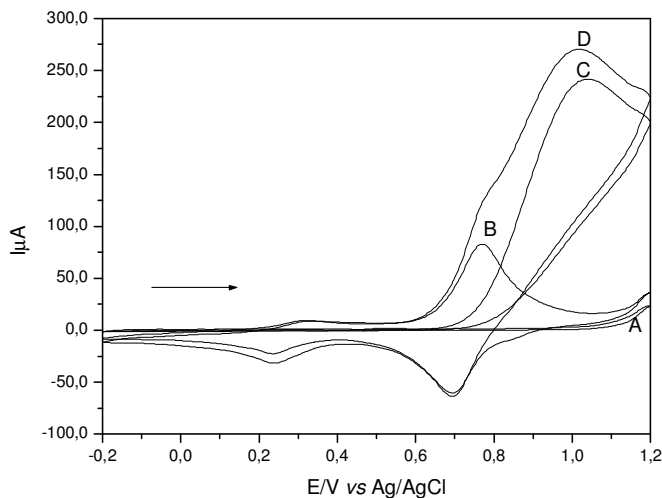


Figura 8: Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite : A) pasta de grafite sem modificador; B) pasta de grafite com sílica modificada, C) pasta de grafite sem sílica modificada + nitrito de sódio; D) pasta de grafite com sílica modificada + nitrito de sódio (nitrito =5,0 x10⁻⁴ mol L⁻¹; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7 ; v = 40 mV s⁻¹)

Conclusões

A funcionalização da 3-cloropropil sílica gel (SG) com o dendrímero Hexadecaamino Poli(propileno)imina (DAB-Am-16) foi realizada com sucesso. Os estudos de FTIR, RMN no estado sólido juntamente com EDX confirmam a modificação da sílica com o dendrímero (DAB-Am-16). A sílica modificada permitiu formar em duas etapas de síntese o complexo binuclear (CuHCFSD), sendo que o mesmo foi caracterizado por FTIR e voltametria cíclica. O compósito obtido ((CuHCFSD), mostrou-se muito promissor na sua utilização como sensores não só na detecção de nitrito, como também de outras substâncias de interesse biológico.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq pelo auxílio concedido.

Referências Bibliográficas

1. F. Vögtle et al. *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, 987 – 1041.
2. G.R. Newkome; C.N. Moorefield; F. Vogtle *Weinheim: VCH*. 1996, p. 26 – 170.
3. Y. Cheng et al. *J. Med. Chem.*, 2009, 44, 2219-2223.
4. D. Kannaiyan; T. Imae A. *Chem Society*. 2009, 25, 5282-5285.
5. M.W.P.L. Baars; R. Kleppinger; M.H.J. Koch; S.L. Yeu; E.W. Meijer *Angew Chem. Int.* 2000, 39, 1285.
6. K. Vassilev; W.T. Ford *J. Polym.Sci.* 1999, 37, 2727.
7. J.L.L. Kreider; W.T. Ford *J. Polym.Chem.* 2001, 39, 821.
8. L.K. Yeung; R.M. Crooks *Nano.Lett.* 2001, 1, 14.
9. K. Yonetake; T. Masuko; T. Morishita; K. Suzuki; M. Ueda *Macromolecules*. 1999, 32, 6578.
10. G. Larsen; E. Lotero; M. Marquez *Chem. Mater.*, 12, 1513 (2000).
11. E.K. Barefield; A.M. Carrier; D.G. Vanderveer *Inorg. Chim. Acta* 1980, 42, 271.
12. H. Adams; N.A. Bailey; W.D. Carlisle; D.E. Fenton *Acta Cryst. C* 1990, 46, 1439.
13. T. Itoh; Y. Fujii; T. Tada; Y. Yoshikawa; H. Hisada *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1996, 69, 1265.
14. S. Biagini; M. Cannas *J. Chem. Soc. (A)* 1970, 2398.
15. R.M. Silverstein; F.X. Webster, *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley and Sons, New York, 1996.
16. C. Loos-Neskovic et al. *J. Sol. State Chem.*, 2004, 177, 1817.
17. J. Yang; I.S. El-Nahhal; G.E. Maciel *J. Non Cryst.Solids*, 1997, 209, 19.
18. M. Chai *Macromolecules*, 2000, 33, 5395.