

Síntese e Caracterização Espectroscópica de uma Nova Esquaraína Derivada do Polímero Natural Quitosana.

Carlos E. Silva* (PG), Renata B. Soares (IC), Renata Diniz (PQ) e Luiz F. C. De Oliveira (PQ).
cesilva@ice.ufjf.br

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário, S/N, Martelos, Juiz de Fora-MG, 36036-900.

Palavras Chave: Quitosana, Oxocarbonos, Espectroscopia Vibracional.

Introdução

Esquaraínas são derivados do íon oxocarbono esquarato ($C_4O_4^{2-}$), as quais são conhecidas principalmente por suas propriedades eletrônicas¹. Este trabalho apresenta a síntese e a caracterização de uma nova esquaraína tendo como substrato a quitosana, um polímero linear formado por unidades de (1,4)- β -D-glicosamina. As propriedades deste polissacarídeo têm sido exploradas para gerar blendas, filmes e derivados com aplicações diversas². Pretende-se com isto, obter um novo material no qual as potencialidades de ambos, esquaraínas e quitosana, estejam conjugadas. O polímero modificado foi caracterizado através das espectroscopias eletrônica e vibracional, utilizando os modos característicos do oxocarbono como sondas para avaliar os efeitos da adição do polissacarídeo ao anel ciclobuteno.

Resultados e Discussão

Foram adicionados 0,162 g de quitosana a 20 mL de uma solução etanólica $0,0375 \text{ molL}^{-1}$ de 3,4-dietilesquarato. A mistura foi mantida em refluxo sob atmosfera de N_2 por 30 minutos e o sólido amarelo formado, filtrado e lavado com água e éter etílico. Os espectros FT-Raman foram obtidos com excitação em 1064 nm, 50 mw e 1024 acumulações. Já os espectros infravermelho foram coletados em pastilha de KBr com 512 acumulações. Em ambas as técnicas a resolução espectral adotada foi de 4 cm^{-1} . Os espectros ópticos foram obtidos na região de 200 a 900 nm em matriz de KBr, devido a baixa solubilidade do polímero nos solventes mais usuais.

Uma banda larga e intensa em 305 nm é observada no espectro de absorção no UV-Vis, o que representa um deslocamento batocrômico de 40 nm em relação a banda de absorção do esquarato. Este resultado sugere uma deslocalização eletrônica mais efetiva no novo polímero, provavelmente causada pela participação do par de elétrons não ligante dos grupos amino na conjugação π da unidade oxocarbônica como é descrito para outras esquaraínas³.

Apesar do perfil alargado das bandas no espectro infravermelho, as mais proeminentes como as em 1808, 1656, 1603, 1383, 1154 e 1075 cm^{-1} foram atribuídas aos modos $\nu(C=O)$, amida I, amida II e $\delta(NH)$, amida III, $\nu(C-O-C)$ O-glicosídico e $\nu(C-O-C)$ do anel, respectivamente. Já o espectro Raman, apresenta bandas bem definidas e o perfil espectral é amplamente dominado pela espécie oxocarbônica. Os modos referentes à quitosana observados no espectro IV são também ativos no Raman e apresentam valores próximos aos descritos para a quitosana livre. Diferentemente, os modos $\nu(C=O)$ (1808 cm^{-1}), $\nu(CC)$ (1151 cm^{-1}) e de respiração do anel (733 cm^{-1}) do pseudo-oxocarbono estão deslocados para maior número de onda em relação ao espectro do $C_4O_4^{2-}$ em solução⁴. O mesmo comportamento é descrito para o modo $\nu(C=C)$ atribuído à banda Raman em 1698 cm^{-1} , o qual encontra-se deslocado em torno de 14 cm^{-1} em relação ao observado no espectro do oxocarbono⁵. Os modos $\nu(CC)+\nu(CO)$ (1595 cm^{-1}) e deformação do anel (650 cm^{-1}) não apresentam desvios significativos em relação ao espectro do ânion livre, indicando que estes são menos sensíveis às mudanças estruturais.

Conclusões

A análise dos dados espectroscópicos mostra que a unidade oxocarbônica do polímero é bastante perturbada pela presença dos grupos D-glicosamina. O deslocamento de alguns modos para região de maior frequência no espectro indica que as constantes de força são intensificadas em relação às do íon esquarato em solução, bem como o grau de interação entre os átomos desta parte do monômero; tal resultado também é suportado pelos dados de espectroscopia eletrônica.

Agradecimentos

CAPES, CNPQ, FAPEMIG e BIC/UFJF

¹ Silva, C. E.; Diniz, R.; Rodriguez, B. L. R.; de Oliveira, L. F. C. *J. Mol. Struct.* **2006**, *2007*, 187.

² Kumar, M. N. V. *React. Funct. Polymers.* **2000**, *46*, 1.

³ Seitz, G.; Imming, P. *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 1227.

⁴ Ito, M.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2580.

⁵ Georgopoulos, S. L.; et al. *J. Mol. Struct.*, **2006**, *794*, 63.