

PENEIRAS MOLECULARES NANOESTRUTURADAS MODIFICADAS COM IMIDAS AROMÁTICAS: NOVOS MATERIAIS COM APLICAÇÕES EM FOTÔNICA E ELETRÔNICA

Fabiane J. Trindade¹; Sergio Brochsztain²

Estudante do Curso de Bacharelado em Química; e-mail:fabiane_tr@hotmail.com¹

Professor da Universidade de Mogi das Cruzes; e-mail:brochzstain@umc.br²

Área do Conhecimento: Química dos materiais e nanotecnologia

Palavras-chaves: imidas aromáticas; MCM-41; SBA-15; sílicas mesoporosas; materiais fluorescentes

INTRODUÇÃO

O conceito de peneira molecular foi criado em 1932 por McBain e se aplica a sólidos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais. Os materiais porosos, incluindo as peneiras moleculares, são divididos em três classes: microporosos (diâmetro de poro $\leq \sim 20 \text{ \AA}$), mesoporosos ($\sim 20\text{-}500 \text{ \AA}$) e macroporosos ($>500 \text{ \AA}$)³. A MCM-41 é uma peneira molecular mesoporosa, produzida utilizando-se como molde (template) micelas cilíndricas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), no qual o material orgânico é subsequente removido por calcinação. O material obtido da síntese, possui uma estrutura hexagonal, com sistema de poros ordenados de tamanho ajustável entre 15 e 100 \AA e área superficial alta ($\sim 700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)³. Por outro lado, a sílica SBA-15 utiliza como molde, detergentes não iônicos (oligoetilenoglicols), gerando materiais com poros ajustáveis de 20 a 300 \AA e uma área de superfície específica grande ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A modificação da superfície usando o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) produz um grupo amino terminal ($-\text{NH}_2$), bastante favorável para o acoplamento covalente das imidas à superfície dos materiais.⁴

O presente trabalho, visa à construção de novos materiais constituídos das peneiras moleculares (MCM-41 e SBA-15), covalentemente modificadas com as 4-amino-1,8-naftalimidias (ANI), Ftalimidias e as 3,4,9,10-perilenodiimidias (PDI). Imidas aromáticas¹ são compostos com grande potencial como blocos unitários na construção de materiais avançados com aplicações em fotônica e eletrônica. Apesar da aparente semelhança, as diferentes classes de imidas aromáticas apresentam propriedades fotofísicas completamente distintas. As 3,4,9,10-perilenodiimidias (PDI), as quais apresentam uma coloração vermelha intensa, enquanto que as 4-amino-1,8-naftalimidias (ANI), são amarelas. Ambos os compostos são fortemente fluorescentes. Já as ftalimidias (FTAL) são incolores e não fluorescentes. Estas imidas têm em comum o fato de serem facilmente reduzidas, gerando radicais livres estáveis,¹ o que faz delas candidatas para a incorporação em nanodispositivos, tais como materiais condutores, sistemas para armazenamento de energia solar e filmes eletroluminescentes.⁵

OBJETIVOS

Modificar as peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15 com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) para favorecer o acoplamento covalente das 4-amino-1,8-naftalimidias (ANI), Ftalimidias (FTAL) e as 3,4,9,10-perilenodiimidias (PDI), para a obtenção de dispositivos nanotecnológicos.

METODOLOGIA

As sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15 foram sintetizadas nos laboratórios da UFRN pelo grupo do Professor Valter Fernandes Jr., que gentilmente nos forneceu as amostras necessárias para o trabalho. As reações de aminação foram feitas agitando-se em um shaker com soluções de APTES em tolueno anidro (*ca* 24 h, 60°C)⁴, seguida da lavagem exaustiva com tolueno, depois metanol e finalmente água. Após as lavagens as amostras foram finalmente secas em uma estufa. As reações das sílicas aminadas com os anidridos foram realizadas em dimetilformamida (DMF) 30', 120°C, e depois de seguidas das lavagens com DMF e etanol, também secas em uma estufa.

Para constatar a modificação com o APTES e com os anidridos aromáticos, foi utilizada a técnica de análise elementar (IQ-USP) que nos forneceu as quantidades significativas de C, H e N. Os espectros de infravermelho foram medidos em pastilhas de KBr utilizando o espectrômetro de infravermelho Spectrum One (Perkin-Elmer). As difrações de raios X foram registradas por um XRD 6000 Shimadzu. Os espectros de absorção dos sólidos, foram medidos em pastilhas de KBr (utilizando o adaptador de sólidos do equipamento) preparadas de acordo com o mesmo procedimento que para os espectros de infravermelho, no espectrofotômetro UV/Visível Carry 50 (Varian). As micrografias Ópticas foram obtidos com um Microscópio invertido (Nikon) Eclipse TS100. A fase contraste imagens foram obtidas com uma lâmpada de halôgenio (6 V-30 W). Para as imagens de fluorescência, o utilizou-se uma lâmpada de mercúrio (12 V - 50 W). Os espectros de fluorescência dos sólidos foram registrados em uma sala escura usando uma lâmpada de Hg do microscópio Eclipse TS100, como uma fonte excitação. Os sólidos fluorescentes foram colocados sobre uma lâmina de vidro sobre o microscópio, e iluminada com a lâmpada Hg. Os espectros de emissão foram então recolhidos com a ponteira do espectrômetro de refletância difusa por fibra ótica USB2000 (Ocean Optics), fixado em *ca* 3 mm do sólido (a lâmpada de xenônio o USB2000 foi desativada durante a medição). Para as medidas de condutividade, as amostras sólidas foram dopadas com uma pequena quantidade de diotônio de sódio (cerca de 10%). Através de um sistema específico para este fim, as medidas de condutividade foram realizadas. O aparelho consiste em uma caixa de teflon com um micrômetro adaptado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sucesso da modificação com APTES e com anidridos aromáticos foi confirmado por Análise elementar (C,H,N). A presença de quantidades significativas de C e de N indicou que a modificação ocorreu (a sílica original tem fórmula SiO₂, ou seja, não contém C, H ou N). Através destes dados foi possível estimar o grau de cobertura da superfície (porcentagem total ocupada pelas moléculas de imida). O sucesso das modificações também pôde ser observado visualmente, uma vez que os modificados com a imida ANI apresentam coloração amarela e aqueles com a PDI apresentam coloração vermelha. A presença de imidas pode ser constatadas através das respectivas bandas nos espectros de absorção e emissão, semelhante aos espectros das imidas em solução⁴, como apresentados na figura 1. Sabe-se que os comprimentos de onda de máxima absorção e principalmente os de emissão das ANI desloca-se para o vermelho com o aumento da polaridade do meio. O espectro de absorção das sílicas mesoporosas MCMNH₂PDI e SBANH₂PDI (figura 1^a), tem um inversão na intensidade das bandas vibracionais (aumento da banda 0→1 em *ca* 500 nm) indica maior grau de agregação nestes materiais.^{4c} (figura 1A). Os espectros de emissão estão de acordo, apresentam bandas do tipo excímero.

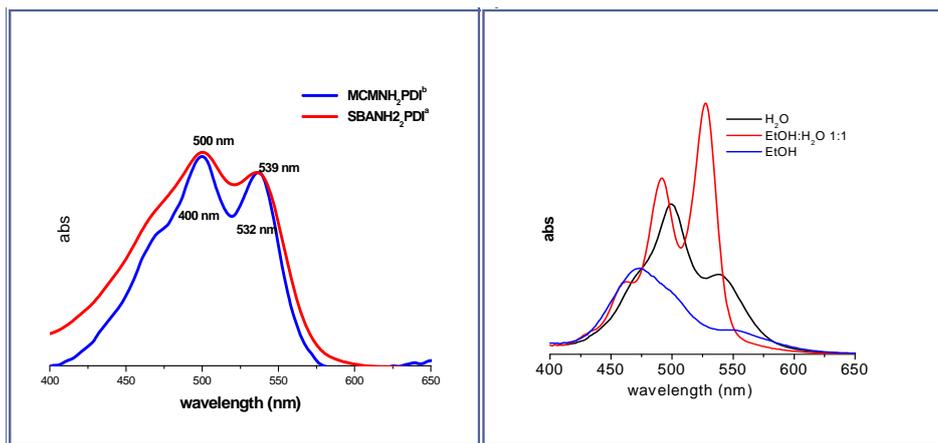


Figura 1. Espectros de absorção normalizados (a) Peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15 modificadas com a PDI (b) Imida PDI em água, etanol:água, etanol

As micrografias dos materiais mostram que a morfologia externa das partículas de sílica não foi alterada pelas modificações sendo bastante semelhante à morfologia das sílicas originais. Os espectros de infravermelho das peneiras moleculares apresentaram modos vibracionais típicos da matriz assim como os grupos orgânicos ancorados. Esperava-se que o dianidrido 3,4,9,10-perilênico se ligasse aos grupos amino da sílica através de uma das extremidades, deixando o outro lado da molécula na forma de anidrido. O dianidrido perilênico, no entanto, apresentam 4 bandas de estiramento das carbonilas na região de $1700-1800\text{ cm}^{-1}$, em contraste das imidas apresentam apenas duas bandas na região $1600-1700\text{ cm}^{-1}$. Notou-se que há ausência de bandas de anidrido, o que sugere que o dianidrido na verdade reagiu de ambos os lados com os grupos amino da sílica formando diimidas. A difração de raio-X que confirmou que as sílicas mesoporosas não sofreram desestruturação após as modificações. A condutividade medida da MCMNH₂PDI dopada com Na₂S₂O₄ (ditiotionito de sódio) foi de $1 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$, cerca de uma ordem de magnitude mais baixa que a encontrada com uma PDI no estado cristalino ($\square = 1 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$). A baixa condutividade da MCMNH₂PDI, comparada a PDI pura, é mais uma evidencia que o modificador (imida) está dentro dos canais da sílica mesoporosa, uma vez que a SiO₂ é uma parede isolante. No entanto, a condutividade encontrada na MCMNH₂PDI é de ordem de magnitude similar àquela encontrada para outros condutores orgânicos conhecidos², mostrando que, apesar da parede isolante, os materiais tem potencial para aplicação como nanowires (nanofios).

CONCLUSÕES

Por meio dos estudos realizados foi possível ultimar que, a superfície interna das peneiras moleculares foi extensamente aminada e quando as reagiu com anidridos, obteve-se a formação de diimidas. A condutividade encontrada nos leva a crer que esses materiais podem ser grandes candidatos para construção de nanowires.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aveline, B.M.; Matsugo, S.; Redmond, R.W. Journal American Chemical Society 1997, 119, 11785. (b) Marcon, R.O.; Santos, J.G.; Figueiredo, K.M.; Brochsztain, S. Langmuir 2006, 22, 1680. (c) Greenfield, S.R.; Svec, W.A.; Gosztola, D.; Wasielewski, M.R.; Journal American Chemical Society 1996, 118, 6767.

Anunziata, Oscar A.; Costa, Marcos B.; Sánchez, Rodolfo D., *Journal Colloid and Interface Science*. 2005, 292, p.509-516.

J.S.Beck, J.C. Vartuli, W.J.Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D.Schmit, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenkert, *Journal American Chemical Society* 1992, 114, 10834.

Hong, H.G.; Sackett, D.D.; Mallouk, T.E. *Chemical Materials* 1991, 3, 521.

Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *Journal American Chemical Society* 1998, 120, 6024.